

TNO-rapport  
PML 1998-A114

## Levensduurvoorspelling munitie en explosieve stoffen

TNO Prins Maurits Laboratorium

Lange Kleiweg 137  
Postbus 45  
2280 AA Rijswijk

Telefoon 015 284 28 42  
Fax 015 284 39 58

Datum  
maart 1999

Auteur(s)  
Ir. A.P.M. Leenders  
Dr. Ir. C.A. van Driel  
Ir. H.L.J. Keizers  
W.P.C. de Klerk  
Drs. R. Eerligh

**DISTRIBUTION STATEMENT A**  
Approved for Public Release  
Distribution Unlimited

Rubricering  
Vastgesteld door : Ing. J.A. van Gool  
Vastgesteld d.d. : 12 november 1998  
(De rubricering wijzigt niet)

Titel : Ongerubriceerd  
Managementuittreksel : Ongerubriceerd  
Samenvatting : Ongerubriceerd  
Rapporttekst : Ongerubriceerd

Alle rechten voorbehouden.  
Niets uit deze uitgave mag worden  
vermenigvuldigd en/of openbaar  
gemaakt door middel van druk, foto-  
kopie, microfilm of op welke andere  
wijze dan ook, zonder voorafgaande  
toestemming van TNO.

Indien dit rapport in opdracht werd  
uitgebracht, wordt voor de rechten en  
verplichtingen van opdrachtgever en  
opdrachtnemer verwezen naar de  
Algemene Voorwaarden voor Onder-  
zoeksopdrachten aan TNO, dan wel  
de betreffende terzake tussen de  
partijen gesloten overeenkomst.  
Het ter inzage geven van het  
TNO-rapport aan direct belang-  
hebbenden is toegestaan.

Exemplaar nr. : 15  
Oplage : 31  
Aantal pagina's : 47 (excl. RDP & distributielijst)  
Aantal bijlagen : 1

**DTIC QUALITY INSPECTED 4**

19990420 052

© 1999 TNO

TNO Prins Maurits Laboratorium is onderdeel  
van de hoofdgroep TNO Defensieonderzoek  
waartoe verder behoren:

TNO Fysisch en Elektronisch Laboratorium  
TNO Technische Menskunde



AQF99-07-1319

Nederlandse Organisatie voor toegepast-  
natuurwetenschappelijk onderzoek TNO

## Managementuittreksel

Titel : Levensduurvoorspelling munitie en explosieve stoffen  
Auteur(s) : Ir. A.P.M. Leenders, Dr. Ir. C.A. van Driel, Ir. H.L.J. Keizers,  
W.P.C. de Klerk en Drs. R. Eerligh  
Datum : maart 1999  
Opdrachtnr. : A93KL432  
Rapportnr. : PML 1998-A114

Binnen de Nederlandse krijgsmacht wordt gebruikgemaakt van een breed scala aan munitie. Naast de aanschafkosten van munitie blijkt nog een aantal andere kostenposten zwaar mee te tellen; dit zijn de kosten die gekoppeld zijn aan de instandhouding en de afstoting van deze munitie.

Indien beter bekend is wat de consequenties zijn van bepaalde materieelkeuzes voor de hierboven beschreven levenscyclus van munitie, zou de gebruiker hier rekening mee kunnen houden tijdens alledrie hierboven genoemde fases (aanschaf, instandhouding, afstoting) en in principe kosten kunnen reduceren.

Mede met dit als uitgangspunt is in het verleden in nauw overleg met defensie het programma 'Levensduur Voorspelling van Munitie en Explosieve Stoffen (LVMS)' opgesteld.

Algemene doelstelling voor dit programma was het opbouwen van inzicht, kennis en kunde op het gebied van de te verwachten levensduur van munitieartikelen. Het concrete doel kan als volgt worden gedefinieerd: het ontwikkelen van een algemene systematiek voor het bepalen van de levensduur van een artikel of munitiesysteem. Hieronder horen ook de benodigde testen en modellen om te komen tot een correcte levensduurvoorspelling.

Tijdens de beginfase van het programma bleek de aanwezige expertise binnen TNO Prins Maurits Laboratorium (TNO-PML) op het gebied van levensduurvoorspelling maar beperkt aanwezig te zijn en veelal gebaseerd op veronderstellingen en 'ervaringen'. Daadwerkelijke ervaring in het concreet voorspellen van de resterende levensduur was in feite niet aanwezig (wel ervaring met 'trouble-shooting') en diende derhalve geheel te worden opgebouwd.

Voor de uitvoering van het programma is er een PML-brede aanpak gehanteerd en werden er bijdrages geleverd vanuit een viertal groepen (Pyrotechniek en Energetische Materialen, Rakettechnologie, Eigenschappen Energetische Materialen, Analyse Toxische en Explosieve Stoffen).

Het programma heeft geleid tot verbeterde algemene inzichten om met name uitspraken te kunnen doen over de kritische functie(s) welke de levensduur bepaald/bepalen van bepaalde munitieartikelen. Tevens zijn er modellen ontwikkeld

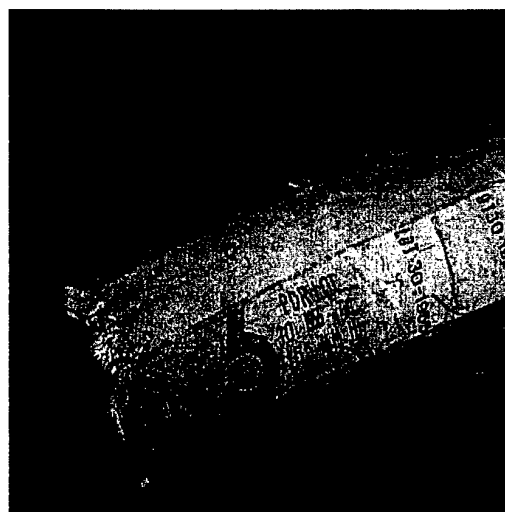
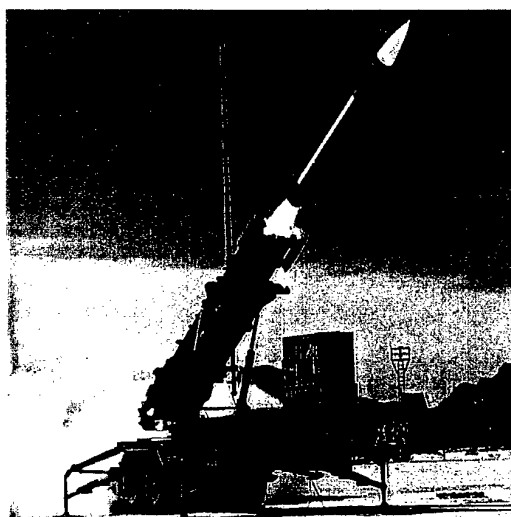
waarmee het verouderingsgedrag kan worden voorspeld als functie van de opslag/gebruiksomstandigheden.

Ook is tijdens het programma gebleken dat het opstellen van algemeen geldende regels voor bepaalde groepen munitie (warheads, raketsystemen en pyrotechnische munitie) om zo te komen tot algemene uitspraken/voorspellingen, per groep niet mogelijk is.

Het is gebleken dat bepaalde, kleine afwijkingen per lot kunnen leiden tot een geheel andere levensduur en men dus elk lot afzonderlijk dient te beschouwen.

In separate, additioneel betaalde opdrachten is gebruikgemaakt van de tijdens dit programma verkregen inzichten en testmethodieken om relatief snel te komen tot gefundeerde, betrouwbare en concrete uitspraken. Hierbij was met name het vaststellen van de restlevensduur in de meeste gevallen het doel. Enkele voorbeelden van deze separate projecten zijn: 'Levensduurverlenging (5 jaar) rode fosfor markerladingen', 'Bepaling effecten 'out of area'-condities op 'Cambodja-kruit'', 'Levensduurbepaling Standard Missile'.

Door de vele soorten (veelal complexe) munitie, de ontwikkelingen en mogelijke aanschaf van nieuwe ('smart')systemen, de veranderende eisen aan munitie als gevolg van andere taken ('peace keeping/forcing') en het gegeven dat in de loop van de tijd de technische expertise binnen de krijgsmacht zelf zal afnemen, is het van -essentieel belang voor de krijgsmacht dat bij TNO-PML de kennis en kunde op het gebied van levensduurvoorspelling op peil wordt gehouden, dan wel wordt uitgebreid.



*Veilig te gebruiken na veroudering?*

## Samenvatting

In 1993 is binnen TNO Prins Maurits Laboratorium (TNO-PML) het project 'LevensduurVoorspelling Munitie en Explosieve Stoffen', LVMS, gestart. Het doel van het project is het vaststellen van de meest relevante factoren die de levensduur van munitieartikelen beperken en het kunnen voorspellen van de werkelijke levensduur van artikelen.

Om deze kennis op te kunnen doen is gekozen voor een brede aanpak binnen TNO-PML. De volgende researchgroepen hebben deelgenomen in het project gedurende de gehele looptijd van het project (1993 tot en met 1998).

- Pyrotechniek en Energetische Materialen.
- Rakettechnologie.
- Eigenschappen Energetische Materialen.
- Analyse Toxische en Explosieve Stoffen.

Hieronder volgt een kort overzicht van de kennis die is opgedaan in het project en een aantal adviezen dat gegeven is aan defensie. In het rapport staan deze onderwerpen nader beschreven.

### *Opgedane kennis*

Er zijn methoden opgesteld waarmee de (rest)levensduur van artikelen bepaald kan worden.

- *Algemeen*  
De algemene methodiek is uitgewerkt in een Excel-computerprogramma. Hiermee kan de kritische functie bepaald worden.
- *Pyrotechniek*  
De invloed van temperatuur en luchtvochtigheid op de veroudering van MTV (magnesium/teflon/viton) is gemodelleerd. Tevens is de invloed van de grootte en de vorm van het magnesium en het toevoegen van een hygroscopisch zout (seinpatronen) op de veroudering bepaald.
- *Vuurwapenkruit*  
Er is een methode ontwikkeld waarmee de veilige opslaglevensduur voor een periode van vijftig jaar voorspeld kan worden. De invloed van veroudering op de functionele/ballistische levensduur is bepaald.
- *Raketstuwstoffen*  
Testen op materiaalniveau worden vertaald naar uitspraken op systeemniveau. De invloed van temperatuurbelasting op veroudering is gemodelleerd en toegepast in een computerprogramma.

### *Gegeven adviezen (voorbeelden)*

- Pyrotechniek: levensduurverlenging (vijf jaar) rode fosfor markeerladingen.
- Vuurwapenkruit: bepaling effecten out of area-condities op 'Cambodjakruit'.
- Raketstuwstoffen: levensduurbepaling Standard Missile.

## Inhoud

Managementuittreksel .....	2
Samenvatting .....	4
1      Inleiding .....	7
2      Algemeen overzicht LVMS 1993 tot en met 1998 .....	8
2.1      Inleiding .....	8
2.2      Doel LVMS 1993 tot en met 1995 en 1996 tot en met 1998 .....	8
2.3      Status eind 1992 .....	9
2.4      Structuur van het project LVMS .....	9
2.5      Status LVMS eind 1998 .....	9
2.6      Vervolg LVMS: POEMA (Periodiek Onderzoek Explosieve Materialen en Artikelen .....	12
2.7      Referenties .....	12
3      Werkpakket 2000	
Definieren van verouderingsprogramma's van munitie-systemen .....	13
3.1      Inleiding .....	13
3.2      Chronologische volgorde .....	13
3.3      Opgedane kennis in werkpakket 2000 .....	15
3.4      Adviezen gegeven aan defensie met betrekking tot levensduur artikelen .....	17
3.5      Referenties .....	17
4      Werkpakket 3100	
Structurele levensduur raketmotoren .....	19
4.1      Inleiding .....	19
4.2      Chronologische volgorde .....	19
4.3      Opgedane kennis ten behoeve van levensduurevaluaties raketsystemen .....	20
4.4      Toepassingen voor defensie .....	21
4.5      Conclusie .....	22
4.6      Referenties .....	23
5      Werkpakket 3200	
Verouderingsgedrag en veilige opslag van vuurwapenkruit .....	25
5.1      Inleiding .....	25
5.2      Chronologische volgorde .....	25
5.3      Kennis op het TNO-PML .....	26
5.4      Adviezen gegeven aan defensie .....	27

5.5	Toepassingen voor defensie .....	29
5.6	Conclusies .....	30
5.7	Referenties.....	30
6	Werkpakket 3300 (Chemische) analysemethoden ter ondersteuning voor het bepalen van verouderingsgedrag van energetische composities .....	32
6.1	Inleiding .....	32
6.2	Exudatie van TNT .....	32
6.3	Levensduurbepaling kruit.....	33
6.4	Ondersteunende werkzaamheden .....	35
6.5	Referenties.....	37
7	Werkpakket 3400 Verouderingsgedrag van pyrotechnische munitie.....	38
7.1	Inleiding .....	38
7.2	Overzicht van deelonderwerpen .....	38
7.3	Chronologisch overzicht .....	39
7.4	MTV-veroudering .....	40
7.5	Veroudering van magnesiumdeeltjes .....	41
7.6	Lichtkogels van rode seinpatronen.....	42
7.7	Gerelateerde opdrachten/'spin off' .....	42
7.8	Referenties.....	44
8	Ondertekening .....	46

## 1 Inleiding

In 1993 is binnen TNO Prins Maurits Laboratorium (TNO-PML) het project LevensduurVoorspelling Munitie en Explosieve Stoffen, LVMS, gestart. Het doel van het project is het vaststellen van de meest relevante factoren die de levensduur van munitieartikelen beperken en het kunnen voorspellen van de werkelijke levensduur van artikelen.

Deze kennis kan zowel gebruikt worden bij aanschaf van nieuwe munitieartikelen als bij het gebruik van reeds in de bewapening zijnde munitie. Bij aanschaf kan er een uitspraak worden gedaan welke leverancier de beste munitie verkoopt met betrekking tot de levensduur. Tevens krijgt men antwoord op de vraag hoe lang de munitie waarschijnlijk mee kan gaan.

Bij onderhoud kan de kennis gebruikt worden voor het opzetten van periodiek onderzoek, zodat vooral die onderdelen van het munitieartikel bekeken kunnen worden die de levensduur bepalen. Indien een munitieartikel uitgezonden wordt naar een 'out of area'-gebied, dan kan met de kennis die is opgedaan op het gebied van veroudering een uitspraak worden gedaan of en hoe lang het munitieartikel nog kan functioneren in dat betreffende gebied. Na uitzending kan eveneens bepaald worden hoe lang de munitie nog bruikbaar is.

Bij munitie waarvan volgens de fabrikant de levensduur verstreken is, kan door middel van aanvullend onderzoek de levensduur mogelijk verlengd worden.

Om deze kennis op te kunnen doen is gekozen voor een brede aanpak binnen TNO-PML. De volgende researchgroepen hebben deelgenomen aan het project gedurende de gehele looptijd van het project (1993 tot en met 1998).

- Pyrotechniek en Energetische Materialen.
- Rakettechnologie.
- Eigenschappen Energetische Materialen.
- Analyse Toxische en Explosieve Stoffen.

In dit rapport wordt eerst een algemeen overzicht gegeven van het project LVMS (hoofdstuk 2). De doelstelling, structuur van het project en de opgedane kennis worden hierin kort beschreven.

In de hoofdstukken 3 tot en met 7 worden de resultaten van de diverse werkpakketten beschreven. Deze hoofdstukken hebben allen de volgende opbouw:

- in chronologische volgorde is kort beschreven welke resultaten er zijn behaald;
- er is een overzicht gegeven van de opgedane kennis;
- vervolgens is kort aangegeven welke adviezen er zijn uitgebracht aan defensie.

## **2 Algemeen overzicht LVMS 1993 tot en met 1998**

### **2.1 Inleiding**

Het project LVMS, LevensduurVoorspelling Munitie en Explosieve Stoffen, is in 1993 gestart. Het project was toen gedefinieerd voor een periode van drie jaar. Naar aanleiding van de resultaten die gedurende die drie jaar bereikt zijn, is het project verlengd voor nog eens drie jaar. In dit hoofdstuk zal een algemeen overzicht worden gegeven van de doelstelling van het project LVMS zoals gedefinieerd in 1993 en 1996, de algemene aanpak die gevolgd is en de bereikte resultaten. Tevens zal er kort worden ingegaan op het vervolgproject van LVMS, POEMA (Periodiek Onderzoek Explosieve Materialen en Artikelen), dat gedefinieerd is voor de periode van 1999 tot en met 2001.

### **2.2 Doel LVMS 1993 tot en met 1995 en 1996 tot en met 1998**

In het projectvoorstel van 28 december 1992 [1] is de algemene doelstelling van het project LVMS (1993 tot en met 1995) als volgt omschreven: het vaststellen van de meest relevante factoren die de levensduur van munitieartikelen beperken en het kunnen voorspellen van de werkelijke levensduur van munitieartikelen. Tevens kan deze kennis worden gebruikt voor het adequaat adviseren en ondersteunen van de krijgsmacht bij het aanschafbeleid ('smart buyer') en het opstellen van surveillanceprogramma's ('smart user').

In het voorstel voor de periode 1996 tot en met 1998 is het doel als volgt gedefinieerd [2]: ontwikkelen van een programma voor het bepalen van testen die nodig zijn om het verouderingsgedrag van een munitieartikel of -systeem te kunnen modelleren, en aan de hand daarvan de levensduur van dat artikel of systeem te bepalen.

Indien bekend is welke invloeden en belastingen het artikel zal ondergaan, kan van tevoren voorspeld worden wat de meest kritische componenten zullen zijn. Tevens kan bepaald worden welke belasting de levensduur van het artikel beperkt. Resultaten van verouderingsexperimenten zullen vervolgens aangeven wat de levensduur is van deze kritische componenten en welk onderhoud uitgevoerd moet worden bij surveillance. Door dit onderzoek kan men dus van tevoren weten wanneer problemen te verwachten zijn en welke component dan vervangen moet worden, indien dat mogelijk is.



### 2.3 Status eind 1992

De status op het gebied van verouderingsonderzoek werd in het projectvoorstel van 1992 [1] als volgt omschreven: een geïntegreerde aanpak waarbij alle componenten van een munitieartikel in ogenschouw worden genomen, de kritische componenten worden geïdentificeerd en het verouderingsgedrag daarvan zo mogelijk wordt gemodelleerd, heeft in Nederland nog nooit plaatsgevonden.

### 2.4 Structuur van het project LVMS

Door de veelheid en complexiteit van de te onderzoeken eigenschappen en factoren, is in 1993 gekozen voor een integrale aanpak binnen het TNO Prins Maurits Laboratorium. De volgende vijf werkpakketten/werkgebieden zijn gedefinieerd om de integrale aanpak mogelijk te maken.

- 1 *Werkpakket 2000*  
Definiëren van verouderingsprogramma's van munitiesystemen.  
Researchgroep Pyrotechniek en Energetische Materialen.
- 2 *Werkpakket 3100*  
Verouderingsgedrag van raketstuwstoffen/structurele analyse.  
Researchgroep Rakettechnologie.
- 3 *Werkpakket 3200*  
Verouderingsgedrag en veilige opslag van vuurwapenkruit.  
Researchgroep Eigenschappen Energetische Materialen.
- 4 *Werkpakket 3300*  
(Chemische) analysemethoden ter ondersteuning van het bepalen van het verouderingsgedrag van energetische composities.  
Researchgroep Analyse Toxische en Explosieve Stoffen
- 5 *Werkpakket 3400*  
Verouderingsgedrag van pyrotechnische munitie.  
Researchgroep Pyrotechniek en Energetische Materialen.

De structuur van het project is gedurende de gehele periode onveranderd gebleven.

### 2.5 Status LVMS eind 1998

In het onderzoeksvoorstel voor het vervolg van LVMS voor de periode van 1996 tot en met 1998 staat kort beschreven wat de realisatie is van de diverse werkpakketten gedurende de periode 1993 tot en met 1995 [2]. Hieronder staat de status beschreven van de diverse werkpakketten eind 1998.

### **2.5.1 Werkpakket 2000**

#### **Definiëren van verouderingsprogramma's van munitiesystemen**

In werkpakket 2000 is nagegaan aan welke omstandigheden een artikel gedurende de levensduur kan worden blootgesteld en wat de mogelijke gevolgen hiervan kunnen zijn op de levensduur van een artikel. Vervolgens is een methodiek ontwikkeld voor het voorspellen van de levensduur. De ontwikkelde methodiek is vervolgens uitgewerkt in een Excel-computerprogramma. Deze zal hier kort worden omschreven. Voor een uitgebreidere beschrijving wordt verwezen naar het betreffende hoofdstuk.

Een artikel functioneert goed indien alle functies die uitgevoerd moeten worden op een goede wijze worden uitgevoerd. Indien een bepaalde functie niet meer goed genoeg kan worden uitgevoerd, is de levensduur beëindigd. Of een functie niet meer voldoet wordt zowel bepaald door de kans, als door de ernst van de gevolgen indien de functie niet meer voldoende is. Oftewel, het risico = kans x ernst is bepalend voor de levensduur van het betreffende artikel.

### **2.5.2 Werkpakket 3100**

#### **Verouderingsgedrag van raketstuwstoffen/structurele analyse**

Van composietstuwstoffen is bekend dat hun levensduur voor een zeer groot deel bepaald wordt door de mechanische eigenschappen. In dit werkpakket is eerst nagegaan onder welke omstandigheden de mechanische eigenschappen veranderen. De processen die hiervoor verantwoordelijk zijn, zijn geïdentificeerd. Er is inzicht verkregen in verouderingsmechanismen en effecten, zowel kwalitatief als kwantitatief. Typische kengetallen (activeringsenergie) en effecten hiervan op de energetische materialen zijn in kaart gebracht.

Vervolgens is een filosofie opgezet waarbij analyses op materiaalniveau en modellering gecombineerd worden met verificatietesten op systeemniveau om uitspraken te doen over de levensduur van raketssystemen. Er is een standaardverouderingstechniek ontwikkeld zodanig dat er op representatieve wijze verouderd kan worden.

De invloed van temperatuurbelasting op de veroudering is gemodelleerd. Dit model wordt momenteel toegepast in een computerprogramma dat, gebruikmakend van de mechanische eisen die gesteld zijn aan stuwstoffen, de levensduur kan voorspellen als functie van de temperatuur. Met betrekking tot de invloed van mechanische belasting op de veroudering is wel kwalitatief bekend hoe dat plaatsvindt, echter, het geheel is nu nog niet kwantitatief gemodelleerd.

### **2.5.3 Werkpakket 3200**

#### **Verouderingsgedrag en veilige opslag van vuurwapenkruit**

In het verleden heeft het TNO-PML al veel ervaring opgedaan met het bepalen van de opslaglevensduur (veilige diameter) met behulp van warmteontwikkelingsmetingen. Hierbij werd dan aangegeven of het kruit voor de volgende tien jaar veilig in opslag bewaard kan blijven. De afgelopen jaren is nagegaan of deze periode verlengd kan worden tot vijftig jaar. Dit bleek voor de onderzochte kruiden mogelijk te zijn. Dat vocht invloed heeft op de warmteontwikkeling en dus meegenomen moet worden bij levensduurbepaling, is duidelijk geworden. Ook blijkt uit de

literatuur dat zuurstof de warmteontwikkeling, zoals gemeten in de WOM, doet toenemen. Van NO<sub>x</sub> is al langer bekend dat die een nadelige invloed heeft op de levensduur van het kruit.

De laatste twee jaar is de nadruk gelegd op het bepalen van de ballistische, functionele levensduur van het kruit. Hierbij zijn de piekdruk en mondingsnelheid de belangrijkste parameters. Voor een aantal kruiden is de invloed van veroudering op het functioneren bepaald. Testmethodieken om dit te realiseren zijn hiervoor ontwikkeld.

#### **2.5.4 Werkpakket 3300** **(Chemische) analysemethoden ter ondersteuning van het bepalen van het verouderingsgedrag van energetische materialen**

In dit werkpakket is enerzijds nagegaan wat uit de literatuur bekend is op het gebied van exudatie van TNT en anderzijds veel ondersteunend werk verricht voor de andere werkpakketten. Mechanismen die verantwoordelijk zijn voor de veroudering konden hiermee (gedeeltelijk) worden verklaard of geverifieerd.

Uit het onderzoek naar het exudatiegedrag van TNT is naar voren gekomen wanneer exudatie te verwachten is en hoe men moet handelen in het geval dat exudatie wordt waargenomen. Hierbij werd zowel gekeken naar functionele eigenschappen als naar arbeidshygiënische aspecten.

Hieronder volgt een aantal van de analyses die zijn verricht ten behoeve van de diverse werkpakketten. In de betreffende hoofdstukken zal hier nader op worden ingegaan.

- Bepaling zuurstofverbruik van een HTPB-binder ten behoeven aan het onderzoek van de veroudering van raketstuwstoffen (werkpakket 3100).
- Bepaling gehalte kruitstabilisator en derivaten daarvan ten behoeve van stabiliteitstesten aan vuurwapenkruiden (werkpakket 3200).
- Kwantitatieve bepaling van magnesiumoxide in verouderde magnesiumhoudende monsters voor het bepalen van de veroudering van magnesium (werkpakket 3400).

#### **2.5.5 Werkpakket 3400. Verouderingsgedrag van pyrotechnische munitie**

Uit de literatuur bleek dat veroudering voornamelijk veroorzaakt wordt door hoge temperaturen, vocht, lucht (zuurstof) en onzuivere grondstoffen. In de praktijk gebeurt het wel eens dat er tijdens de productie al vocht komt bij de compositie. Vaak wordt dit veroorzaakt doordat de grondstoffen niet goed genoeg gedroogd zijn, of dat er gebruik wordt gemaakt van karton (als binnenverpakking) waar nog vocht in zit. De invloed van temperatuur en vocht op de conversie van eigen gemaakt MTV (magnesium, teflon, viton) is gemodelleerd. Bij diverse temperaturen en luchtvochtigheden kan de conversie in de tijd berekend worden. De bijbehorende dimensies, mechanische eigenschappen en brandeigenschappen zijn bepaald. Deze eigenschappen blijken niet alleen afhankelijk te zijn van de conversie van magnesium maar ook van de verouderingscondities.

De invloed van deeltjesvorm en deeltjesgrootte van magnesium op de verouderingssnelheid is gemodelleerd. Het effect van het toevoegen van een hygroscopisch zout, zoals het geval bij seinpatronen, op de verouderingssnelheid van magnesium is bepaald. De invloed van veroudering op het functioneren van seinpatronen is bepaald. De volgende aspecten zijn hierbij bekeken: ontsteekbaarheid, kleur van het uitgezonden licht, lichtopbrengst en brandduur.

## **2.6 Vervolg LVMS: POEMA (Periodiek Onderzoek Explosieve Materialen en Artikelen)**

Als vervolg van het project LVMS is voor de komende drie jaar het vervolgproject 'POEMA' gedefinieerd [3]. Het doel van het project POEMA is:

- van een drietal nog nader te bepalen artikelen een advies geven voor periodiek onderzoek met betrekking tot de volgende aspecten:
  - frequentie van het periodiek onderzoek;
  - kritische componenten van het systeem;
  - onderzoeksmethode/meetmethode.
- het opdoen van kennis om (toekomstige) vragen op het gebied van periodiek onderzoek te kunnen beantwoorden.

Bij het project POEMA ligt de nadruk van het toepassen van de kennis van veroudering van munitiesystemen op het adviseren op het gebied van periodiek onderzoek. Indien het verouderingsgedrag goed bekend is, kan hierdoor het periodiek onderzoek efficiënter worden uitgevoerd. Het doel is het terugbrengen van het aantal testen of aanpassen van de testen zodat het minder tijd kost om de munitie te beproeven, waarbij echter wel de betrouwbaarheid gegarandeerd blijft.

## **2.7 Referenties**

- 1 Meulenbrugge, J.J. en Mul, J.M.,  
'Onderzoekvoorstel Levensduurvoorspelling Munitie/Explosieve Stoffen',  
Versie 02, 28 december 1992.
- 2 Leenders, J.,  
'LevensduurVoorspelling Munitie en Explosieve Stoffen' 1996 tot en met  
1998, 15 juli 1996.
- 3 Leenders, J.,  
'(draft) Projectvoorstel Periodiek Onderzoek Explosieve Materialen en Artikelen 1999 tot en met 2001' maart 1998.

### **3      Werkpakket 2000**

#### **Definiëren van verouderingsprogramma's van munitie-systemen**

##### **3.1      Inleiding**

Het belangrijkste doel van werkpakket 2000 is het ontwikkelen van een methodiek voor het bepalen van de levensduur van een munitieartikel; op welke wijze dient een munitieartikel verouderd te worden en hoe wordt vervolgens de levensduur bepaald/berekend.

In de andere werkpakketten ligt de nadruk op het bepalen van de veroudering/levensduur van de diverse energetische composities: pyrotechnische mengsels, vuurwapenkruiten en raketstuwstoffen. Deze informatie is uiteraard van wezenlijk belang om de levensduur van een compleet artikel te kunnen bepalen.

Behalve het ontwikkelen van een methodiek om de levensduur te voorspellen is een ander doel het verkrijgen van inzicht in trillingen/vervoer op de levensduur van een munitieartikel. Een screening-rookhandgranaat is hierbij als voorbeeldartikel genomen.

In dit hoofdstuk zal eerst in chronologische volgorde, per jaar, worden aangegeven welke activiteiten er zijn verricht in het kader van werkpakket 2000.

Vervolgens zal de ontwikkelde methodiek besproken worden en de invloed van trillingen op het functioneren van een handgranaat.

Het hoofdstuk zal worden beëindigd met een lijst van adviezen die zijn gegeven aan defensie met betrekking tot levensduurvoorspelling van diverse munitiesystemen, al dan niet uitgevoerd in het kader van het project LVMS. In de diverse werkpakketten staan deze adviezen uitgebreider beschreven.

##### **3.2      Chronologische volgorde**

Hieronder staat in het kort in chronologische volgorde aangegeven welke activiteiten er verricht zijn in werkpakket 2000. In de volgende paragrafen zal op de meest relevante zaken wat dieper worden ingegaan.

###### **1993**

Er is begonnen met een literatuurstudie om na te gaan of en welke verouderingsmodellen er zijn om natuurlijke veroudering te simuleren. De cycli zoals genoemd in MIL-STD 810 worden alleen gebruikt om te achterhalen of een artikel bestand is tegen bepaalde klimatologische omstandigheden en transportcondities. Modellen

die echt een voorspelling geven over de levensduur van een artikel, werden niet gevonden in de literatuur [1].

#### **1994**

Er is een inventarisatie gemaakt van de externe invloeden die er zijn en welke gevolgen deze kunnen hebben voor een munitieartikel [2]. Tevens is het zogenaamd 'equalized ageing processes' (EAP) concept opgesteld. Hierin wordt theoretisch aangegeven hoe men een materiaal versneld moet verouderen indien er meerdere reacties tegelijkertijd optreden die een verschillende temperatuursafhankelijkheid bezitten [3]. In de praktijk is het EAP-concept moeilijk te gebruiken omdat het verouderingsgedrag van het materiaal al in detail bekend moet zijn.

#### **1995**

Er is een eerste aanpak voorgesteld hoe de levensduur te bepalen van een artikel [4]. Er is toen onderscheid gemaakt tussen grote dure systemen (bijvoorbeeld 'missiles'), middelgrote systemen (bijvoorbeeld antitank-missiles) en kleine/eenvoudige artikelen (zoals .50 munitie). Bij dure systemen zal het effect van verouderingsomstandigheden op de prestatie en veiligheid voorspeld moeten worden op basis van inzicht in wat er door de veroudering precies gebeurt met de componenten in het artikel. Bij kleine goedkope artikelen zal de modellering bestaan uit het beschrijven van welke omstandigheden welk effect geven op de prestatie en veiligheid zonder exact te weten wat er in het artikel gebeurt. Zoals in de volgende paragraaf zal blijken wordt, momenteel het bovengenoemd onderscheid niet meer toegepast.

#### **1996**

Er is een nadere invulling gegeven aan hoe de levensduur van een artikel bepaald dient te worden [5]. De methodiek die toen gepresenteerd werd is de voorloper van datgene dat in de volgende paragraaf is beschreven. Het grote verschil is echter, dat er toen nog werd uitgegaan van het bepalen van de meest kritische component onder de te verwachten omstandigheden, terwijl er in de huidige ontwikkelde methodiek de meest kritische functie zal worden bepaald. Oftewel, in 1996 werd nagegaan uit welke componenten het systeem is opgebouwd, terwijl er nu wordt nagegaan welke functies het systeem moet uitvoeren om goed te kunnen functioneren.

#### **1997**

Er is een methodiek opgesteld en uitgewerkt in een Excel-programma ten behoeve van het voorspellen van de levensduur van een munitieartikel. In de volgende paragraaf staat deze methodiek uitgebreid beschreven [6, 7]. Tevens is er begonnen met trillproeven van pyrotechnische rookhandgranaten om de invloed van trillen op het functioneren te kunnen bepalen [10, 11]. Deze resultaten worden eveneens in de volgende paragraaf beschreven.

### 1998

De methodiek die is ontwikkeld, is toegepast bij de 81 mm mortiermunitie. Aan de hand van deze resultaten is het Excel programma nog wat aangepast [8]. De trilproeven met de pyrotechnische handgranaten zijn afgerond [9, 12]

## 3.3 Opgedane kennis in werkpakket 2000

Zoals al aangegeven is er binnen dit werkpakket een methodiek ontwikkeld om de levensduur van een artikel te kunnen bepalen. Deze methodiek staat beschreven in paragraaf 3.3.1. De resultaten en kennis die verkregen zijn met de pyrotechnische handgranaten staan beschreven in paragraaf 3.3.2.

### 3.3.1 Methodiek voor het voorspellen van de levensduur van een artikel

Het doel van het maken van een algemene opzet voor het bepalen van de levensduur van een artikel is er voor te zorgen dat in de toekomst volgens één bepaalde strategie/methodiek de levensduur van een willekeurig artikel zal worden vastgesteld. Het bepalen van deze algemene methodiek is gebeurd in de '2000 werkpakketten'. Hieronder volgt een uitleg van de methodiek die ontwikkeld is [6, 7, 8].

Indien er gekeken wordt naar de levensduur van een artikel wordt er gekeken welke functies een artikel (goed) moet uitvoeren zodanig dat het artikel voldoende functioneert. Indien één of meerdere functies niet meer voldoende functioneert, dan is het einde van de levensduur bereikt.

De vraag die in het kader van levensduurvoorspelling gesteld kan worden is de volgende:

*Welke functie zal na verloop van tijd niet meer voldoende functioneren, oftewel, welke functie bepaalt de levensduur van het artikel?*

Bij de bepaling van de levensduur zal er niet alleen gekeken worden naar de kans dat het artikel niet meer goed functioneert, maar ook naar de gevolgen die dat met zich meebrengt. Beiden bepalen uiteindelijk de ernst (kans \* gevolg) van het niet goed functioneren.

Onder invloed van veroudering zal in het algemeen de kans op niet goed functioneren van het artikel toenemen. Deze toename van de kans (per jaar) moet worden ingevuld ten gevolge van de betreffende omstandigheid. Des te sneller het artikel veroudert des te groter zal de toename van de kans per jaar zijn.

Welke (sub)functie na verloop van tijd niet meer voldoende functioneert en dus de levensduur van het artikel bepaalt is afhankelijk van de omstandigheden die het artikel zal tegenkomen.

In het programma dat geschreven is, zal een antwoord worden gegeven op de volgende vragen:

- 1 *Welke hoofdfunctie bepaalt de levensduur van het artikel?*
- 2 *Welke subfunctie van die hoofdfunctie is het meest kritische?*
- 3 *Door welke omstandigheid wordt dit veroorzaakt?*

Als voorbeeldartikel zijn seinpatronen doorgerekend met het programma. De antwoorden op de bovenstaande vragen, zoals berekend door het programma zijn als volgt:

- 1 *De levensduur van de seinpatronen wordt bepaald door de hoofdfunctie F1: 'Branden lichtelement'.*
- 2 *De subfunctie die hierbij het meest kritische is, is F1-2: 'Ontsteken lightsas'.*
- 3 *De belangrijkste omstandigheid die dit veroorzaakt is de hoge luchtvochtigheid. Hierdoor zal er een weigeraar op kunnen treden.*

Om de levensduur van de seinpatronen nauwkeuriger te kunnen bepalen zal de ontsteekbaarheid van de lightsas als functie van de relatieve luchtvochtigheid gemodelleerd dienen te worden omdat de hoge luchtvochtigheid de belangrijkste oorzaak zal zijn van het niet goed functioneren van de seinpatronen. De lightsas zal dan niet meer te ontsteken zijn.

### **3.3.2 Invloed van trillingen/transport op het functioneren van een rook-handgranaat**

In dit werkpakket is tevens de invloed van trillen (vervoer) op het functioneren van pyrotechnische rookhandgranaten (die uit de normale opslag komen) nagegaan [9, 10, 11, 12]. Tijdens het functioneren is voornamelijk gekeken naar de brand-snelheid, brandduur en eventuele vlamwerking. Deze eigenschappen kunnen beïnvloed worden indien de sas wordt losgetrild.

In de MIL-STD 810 wordt een trilprogramma gegeven uitgaande van 'loose cargo transport'. Volgens deze standaard zou er dan getrild moeten worden voor een periode van 30 minuten, met een frequentie van 5 Hz en een 'double amplitude' van 2,54 cm.

Dertig minuten leek vrij kort, daarom was voor dit programma voor de eerste serie gekozen voor 90 minuten. De trilproeven zijn uitgevoerd door DMKL/AB-Hembrug. Tijdens de tweede serie is 180 minuten getrild en tijdens de derde serie 360 minuten.

De gemiddelde brandduur (van 90 seconden) wordt nagenoeg niet beïnvloed, echter, de spreiding neemt wel behoorlijk toe: 2,7 seconden voor de ongetrilde handgranaten en 19 seconden voor de handgranaten die 360 minuten getrild hebben (hierbij werden eveneens twee weigeraars waargenomen). De ontsteking en de vuurverschijnselen zijn bij de getrilde handgranaten minder fel dan bij de ongetrilde.



### 3.4 Adviezen gegeven aan defensie met betrekking tot levensduur artikelen

Zowel in het kader van het project LVMS als in gerelateerde projecten is door het TNO-PML advies uitgebracht aan defensie met betrekking tot de levensduur van diverse artikelen. De kennis die is opgebouwd in het project LVMS is gebruikt voor deze adviezen. Tevens is de kennis die is opgebouwd tijdens deze specifieke projecten weer gebruikt voor het opzetten van een algemene methodiek voor het voorspellen van de levensduur van een artikel. Hieronder volgt een overzicht van de diverse adviezen. In de diverse werkpakketten staan deze adviezen verder toegelicht. De betreffende werkpakketten staan tussen haakjes weergegeven.

- 1 Levensduurverlenging fosformarkeerladingen (WP 3400).
- 2 Levensduur nieuw aan te schaffen pyrotechnische handgranaten (WP 3400).
- 3 Probleem opbollen simulatiemunitie (MILES) (WP 3400).
- 4 Levensduuronderzoek pyrotechnische munitie voor 81 mm mortieren (WP 3400).
- 5 Ontsteekvertraging ZB (Goalkeeper-munitie) (WP 3400).
- 6 Levensduur oefenmunitie voor brisantgranaten, 155 mm (WP 3400).
- 7 Levensduurverlenging 155 mm kruit voor Howitzer (WP 3200).
- 8 Bepaling van de leeftijd van Cambodja-kruit (WP 3200).
- 9 Bepaling stabiliteit van kruit in warme streken door middel van de 50 °C-proef (WP 3200).
- 10 Sidewinder AIM-9N verouderingsonderzoek/lage temperatureigenschappen (WP 3100).
- 11 Effect van 1000 vliegreun van de Sidewinder AIM-9L (WP 3100).
- 12 Deelname internationaal consortium 'Logistieke aspecten sidewinder AIM-9L' (WP 3100).
- 13 Levensduurverlenging Standard Missile-1 (WP 3100).
- 14 Assistentie surveillance Patriot (WP 3100).
- 15 Assistentie Apache-raketsystemen (WP 3100).
- 16 Levensduurverlenging cable cutter (WP 3100).
- 17 Opzet surveillanceprogramma Stinger (WP 3100).
- 18 Hoe te handelen in geval van exudatie van TNT (WP 3300).
- 19 Levensduurbepaling nitraatester kruiten door middel van bepaling stabilisator-gehalte (WP 3300).

### 3.5 Referenties

- 1 Urban, W.R.,  
'Literatuuronderzoek WP 2000, Verouderen + Modellen', Samenvatting literatuurstudies LVMS, Intern TNO-rapport, december 1993.

- 2 Driel, C.A. van ,  
'LVMS, Inventarisatie externe invloeden', intern TNO-PML memo,  
30-11-1994.
- 3 Driel, C.A. van,  
'Levensduurvoorspelling van Materialen; equalized ageing processes (EAP)  
concept', intern TNO-PML memo, augustus 1994.
- 4 Driel, C.A. van,  
'LVMS-Werkpakket 2000, Veroudering Munitieartikelen', presentatie tijdens  
halfjaarlijks overleg, 30 mei 1995.
- 5 Leenders, A.P.M.,  
'Levensduurvoorspelling, invloeden van buitenaf', presentatie tijdens halfjaar-  
lijks overleg, 10 juli 1996.
- 6 Leenders, A.P.M.,  
'Rapportage werkpakket 2200, databank/programma voor LVMS' periode:  
januari 1997 tot en met mei 1997, mei 1997.
- 7 Leenders, A.P.M.,  
'Databank/programma voor LVMS, kwantificering van: kans  $t(0)$ , ernst, in-  
vloed van de veroudering op de kans', juli 1997.
- 8 Leenders, A.P.M.,  
'Eindrapportage WP 2200', gepresenteerd tijdens halfjaarlijks overleg, 11 de-  
cember 1998.
- 9 Leenders, A.P.M.; Krämer, R.,  
'Eindrapportage WP 2000', gepresenteerd tijdens halfjaarlijks overleg, 11 de-  
cember 1998.
- 10 Leenders, A.P.M.; Krämer, R.,  
'Halfjaarlijkse rapportage (januarie tot en met mei 1997) werkpakket 2000',  
23 mei 1997.
- 11 Leenders, A.P.M.; Krämer, R.,  
'Halfjaarlijkse rapportage (juni tot en met november 1997) werkpakket 2000',  
28 november 1997.
- 12 Leenders, A.P.M.; Krämer, R.,  
'Halfjaarlijkse rapportage (januari tot en met mei 1998) werkpakket 2000',  
26 juni 1998.

## **4      Werkpakket 3100**

### **Structurele levensduur raketmotoren**

#### **4.1      Inleiding**

WP3100 richt zich met name op de structurele levensduur van composiet raketmotoren. Voor raketmotoren is het kunnen voorspellen van de veilige levensduur van essentieel belang. Het te vroeg afstoten van een bepaalde raketpopulatie brengt hoge en onnodige kosten met zich mee, terwijl het te laat afstoten tot gevaarlijke situaties kan leiden. Degradatie van de mechanische eigenschappen van de stuwstof is in het algemeen de limiterende factor op de veilige levensduur van raketmotoren.

#### **4.2      Chronologische volgorde**

In eerste instantie was het onderzoek ingericht in 4 fases [1].

1993: identificatie: verouderingsmechanismen/-technieken/representatieve materialen;

1994: veroudering op materiaalniveau;

1995: veroudering op systeemniveau;

1996: opzet verouderingsmodellen voor complete munitieartikelen.

In 1997 is dit programma voor twee jaar verlengd om een verdere ontwikkeling van technieken en modellen ter levensduurvoorspelling mogelijk te maken [2].

De originele fasering is grotendeels gevolgd. In het eerste jaar is een literatuurstudie verricht naar verouderingsmechanismen en technieken [3]. Het meest gebruikte composietkruit voor de toepassing in raketmotoren, AP/HTPB, is hierbij als referentiekruit gekozen. Twee hoofdmechanismen vallen te onderscheiden die de levensduur van raketmotoren bepalen: chemisch/fysische veroudering en mechanische veroudering. In eerste instantie is er voor gekozen om binnen LVMS chemische veroudering goed onder de knie te krijgen. In een later stadium is middels twee internationale samenwerkingen met DERA (Groot-Brittannië) en DREV (Canada) tevens mechanische veroudering onder studie genomen [4, 5]. In het tweede jaar is een versneld verouderingsprogramma (chemische veroudering) verricht op een model stuwstof, CK94. Hiermee zijn effecten op de mechanische, ballistische en veiligheidseigenschappen onderzocht [6]. Tevens zijn verouderingsmechanismen onderzocht middels analytische en thermische technieken. In het derde jaar is de overstap gemaakt naar veroudering van Sidewinder-stuwstof (in samenwerking met de DMKL, Hembrug, zijn hiervoor twee motoren gedissecteed) en is de relatie tussen veroudering van de pure stuwstof en veroudering van de stuwstof in de motor onderzocht [7]. Het is gebleken dat de mate van opsluiting van de stuw-

stof middels afdichtingen, en O-ringen een grote invloed kan hebben op de verouderingssnelheid. In de praktijk komt het wel eens voor dat de weekmaker van de stuwstof migreert naar een verbindingsrubber. In het vierde jaar zijn verouderings-experimenten ingezet om te trachten dit effect te kwantificeren (onder andere opslag onder variabele omstandigheden, zuurstofopnametesten). Tevens is een computercode opgezet (LARM, Lifetime Assessment Rocket Motors) om de levensduur van een motor te bepalen als een functie van verouderingseigenschappen van de energetische componenten, systeemeigenschappen en operationele omstandigheden [8]. In de periode 1997-1998 zijn analytische meettechnieken ter identificatie van hoofdverouderingsmechanismen verder uitgewerkt, zie tevens hoofdstuk 7, en worden probabilistische effecten in levensduurvoorspelling van raketmotoren ingebracht (een aspect dat internationaal sterk in de aandacht staat).

#### 4.3 Opgedane kennis ten behoeve van levensduurevaluaties raket-systemen

In onderstaande wordt een kort overzicht geschetst van opgedane kennis ten behoeve van het doen van levensduurevaluaties aan 'missile'-systemen.

- *Filosofie voor de levensduurevaluatie van raketsystemen [9] (zie bijlage A, tabel 1).*  
Een filosofie is opgezet waarbij analyses op materiaalniveau en modellering gecombineerd worden met verificatietesten op systeemniveau om uitspraken te doen over de levensduur van raketsystemen.
- *(Kwantitatief en kwalitatief) inzicht in verouderingsmechanismen en effecten*  
Verouderingsmechanismen, typische kengetallen (activeringsenergie) en effecten hiervan op de energetische materialen zijn in kaart gebracht.
- *'Failure modes' & analysetechniek*  
Beschikbare rekenmethodieken zijn uitgebreid om state-of-the-art uitspraken te kunnen doen over de 'critical failure modes'. De eindige elementen rekenmethode waarmee sterkteberekeningen aan het motorontwerp worden gedaan speelt hier een essentiële rol in (zie bijlage A, tabel 2).
- *Versnelde verouderingsmethodiek (chemisch/fysische processen)*  
Testwerkzaamheden zijn verricht om effecten van opslagcondities op de verouderingssnelheid te analyseren, wat heeft geresulteerd in een standaardverouderingsmethodiek.
- *Analysemethodiek levensduur als functie operationele omstandigheden (temperatuur) middels LARM-computercode.*
- *Testmethodieken ter bepaling mechanische eigenschappen raketstuwstoffen, onder andere:*
  - gebruik minisamples; met name geschikt voor vaststellen gradiënten in eigenschappen als functie van de locatie in de motor;
  - shore-A hardheid voor stuwstoffen; snelle methode om gradiënten in eigenschappen aan te tonen. De verkregen informatie is echter niet rechtstreeks bruikbaar om uitspraken over de levensduur te doen;

- bondsamples; vaststellen hechteigenschappen stuwstofraketbehuizing.
- testen ter bepaling niet-lineaire materiaaleigenschappen [10] (inclusief onderzoek aan mechanische schade, damage, en herstel, rehealing).
- Testmethodieken zijn opgezet ter bepaling/analyse verouderingsmechanismen (zie hoofdstuk 6, 7), onder andere:
  - sol/gel bepaling; bepaling veranderingen aan de binderstructuur, bijvoorbeeld door veroorzaakt door oxidatieve veroudering;
  - zuurstofopnametesten (bepaling snelheid oxidatieve veroudering);
  - identificatie en bepaling concentraties van stuwstofingrediënten middels HPLC, GC, IR en NMR. Dit betreft de analyse van bijvoorbeeld antioxidant en weekmakerpercentages. Afname van deze ingrediënten is tekenend voor een verslechtering van de stuwstofeigenschappen.
  - gebruik TMA; hiermee kunnen veranderingen aan de binderstructuur worden bepaald, waarmee inzichten worden verkregen in optredende verouderingsmechanismen.

#### 4.4 Toepassingen voor defensie

In onderstaande wordt een aantal voorbeelden vermeld waar de kennis opgedaan binnen LVMS is ingebracht voor het doen van uitspraken over de veilige levensduur van operationele missile-systemen. Tevens is de opgedane kennis ingebracht bij een aantal internationale samenwerkingen op het gebied van levensduurevaluaties van raketssystemen.

- *Sidewinder AIM-9N verouderingsonderzoek.* Dit onderzoek was primair bedoeld om verouderingstechnieken te beproeven. Tegelijkertijd is diepgaand inzicht verkregen in de kwaliteit en het verouderingsgedrag van dit type motor. Gebleken is dat de lage temperatuureigenschappen beperkt zijn (potentieel probleem van scheurvorming bij lage temperatuur firings) en dat het loszitten van de brandweerder tot een potentieel gevaar bij het gebruik van deze motoren leidt [7].
- *Sidewinder AIM-9L 1000-vliegurenonderzoek.* Hierbij is bekeken wat het effect van 1000 vlieguren was op de systeemeigenschappen van dit Sidewinder-type. Gebleken is dat het extra effect van de vlieguren op de eigenschappen van de motor klein te noemen zijn. Wel doet zich een potentieel probleem van scheurvorming voor bij firings bij de laagst toelaatbare operationele temperatuur [11].
- *De filosofie van levensduurevaluatie en kennis van het Sidewinder-systeem* is ingebracht in het internationaal Consortium-overleg dat verantwoordelijk is voor de logistieke aspecten van de Sidewinder AIM-9L [12].
- *SM-1 levensduurverlengingsonderzoek* [13]. Nadat de leverancier te kennen had gegeven dat de SM-1 motoren buiten de veilige levensduur waren gekomen heeft TNO-PML op verzoek van de KM een onderzoek opgestart naar de mogelijke verlenging van de levensduur. Uit het onderzoek is gebleken dat de veiligheidsmarges van de systemen erg laag geworden waren onder de geldende

operationele limieten. Dit was conform resultaten in USA en Australië. TNO-PML heeft nieuwe (minder stringente) operationele gebruiksextremen gedefinieerd, waaronder de motoren eventueel nog voor meerdere jaren in gebruik zouden kunnen blijven. Uit operationeel oogpunt is hier door de KM vanaf gezien.

- *Patriot-assistentie*. Contraexpertise ter evaluatie US Field Surveillance Programme. Inbreng kennis veroudering en testmethodieken. Mede door de inbreng van TNO-PML kennis konden aanzienlijke reducties in het testprogramma doorgevoerd worden. Tegelijkertijd wordt gewaakt voor te enthousiaste reducties van het programma. In 1998 zal tevens een aantal testwerkzaamheden ten behoeve van Patriot worden uitgevoerd.
- *Assistentie Apacheraketsystemen*. Opgedane kennis wordt toegepast ter ondersteuning van de KLu voor de raketsystemen welke onder de Apache-gevechtshelikopter worden gebruikt. Dit betreft contraexpertise bij gesprekken richting US Army en een onafhankelijke evaluatie van de levensduurkritische aspecten van het Hellfire-systeem en de definitie van een surveillanceplan voor de 2,75' ongeleide raket.
- *KM cable-cutter* [14]. Evaluatie mogelijkheid levensduurverlenging van een cable cutter welke in de Lynx-helikopter wordt toegepast. Door de wijze van gebruik (door de locatie van de cable-cutter ondervindt deze warme omstandigheden), eventueel in combinatie met een beperkte stabiliteit van het kruit, bleek dit niet mogelijk te zijn.
- *Opzet surveillanceprogramma Stinger*. Ten behoeve van de KL is bij NAMSA een globaal surveillanceprogramma gedefinieerd voor de Euro-stinger.
- *Internationale samenwerking met DERA (ANNC) en DREV*. Met DERA worden met name aspecten van mechanische veroudering beschouwd. Tevens is de techniek van het monitoren van motoren (spanning, temperatuur) een onderdeel van dit onderzoek. Met DREV vindt uitwisseling en opbouw van kennis plaats ten behoeve van de levensduurevaluatie van Sidewinder en ten behoeve van numerieke materiaalmodellering voor levensduurvoorspellingen.

#### 4.5 Conclusie

De kennis op het gebied van de veroudering in relatie tot de mechanische eigenschappen en levensduurvoorspelling van raketmotoren is aanzienlijk toegenomen door hier binnen LVMS gedurende een aantal jaren doelgericht mee bezig te zijn geweest. Opgedane kennis en technieken zijn gaandeweg reeds toegepast op een aantal operationele systemen. Zonder de generieke kennis en ervaringen opgedaan binnen LVMS hadden deze levensduurgerelateerde vragen niet, of slechts tegen aanzienlijk grotere inspanningen, beantwoord kunnen worden. Dit zou geleid hebben tot kosten die voor het specifieke wapensysteem mogelijk moeilijk op te brengen zouden zijn, of tot vertragingen omdat werkwijzes en kennis eerst verkregen hadden moeten worden. Om dit kennisniveau in stand te houden is een stuk blijvende achtergrondresearch van groot belang. Hierbij is het essentieel mee te

blijven lopen met nieuwe ontwikkelingen, omdat hiermee informatie verkregen wordt waardoor op het internationale vlak meegesproken kan blijven worden.

#### 4.6 Referenties

- 1 Meulenbrugge, J.J.; Mul, J.M.,  
'Onderzoekvoorstel Levensduurvoorspelling Munitie/Explosieve Stoffen',  
versie 02, december 1992.
- 2 Leenders, A.P.M.,  
Levensduurvoorspelling Munitie en Explosieve stoffen, 1996 tot en met 1998,  
juli, 1996.
- 3 Keizers, H.L.J.,  
Literatuuronderzoek veroudering stuwstoffen, 1993.
- 4 Keizers, H.L.J.; Buswell, H.J.,  
ANNC collaborative programme on service lifetime, mechanical ageing of  
rocket propellants, 7 januari 1997.
- 5 Keizers, H.L.J.; Wong, F.,  
Proposal for the Canadian-Dutch collaborative programme on service lifetime  
(1998-2000), april 1997.
- 6 Keizers, H.L.J.,  
Accelerated ageing of AP/HTPB propellants and the influence of various envi-  
ronmental aging conditions, 1995.
- 7 Keizers, H.L.J.,  
Ageing research on Sidewinder rocket motors, Draft.
- 8 Keizers, H.L.J.,  
Solid Propellant Service Lifetime Modelling, intern rapport, 3 maart 1997.
- 9 Keizers, H.L.J.,  
Halfjaarlijkse rapportage WP3100, november 1997.
- 10 Weterings, F.P.,  
Testrapport, Mechanische testen op Sidewinder propellant, 1996.
- 11 Gadiot, G.M.H.J.L.; Keizers, H.L.J.; Keus, L.J.,  
Sidewinder AIM-9L, Limited Surveillance, Evaluation of the propulsion secti-  
on, TNO report PML 1997-A15, april 1997.

- 12 Keizers, H.L.J.; Calzone, R.F.,  
Lifetime extension evaluation programme, final report,  
TNO report PML 1997-A14, april 1997.
- 13 Berg, R.P.; Keizers, H.L.J.,  
Cable-cutter DUAV-4A, Functional model and lifetime evaluation,  
TNO report PML 1996-A37, oktober 1996.



## **5      Werkpakket 3200**

### **Verouderingsgedrag en veilige opslag van vuur- wapenkruit**

#### **5.1      Inleiding**

WP-3200 richt zich voornamelijk op het doen van betrouwbare voorspellingen voor de veilige opslag van kruit voor een langere dan de nu geldende periode van 10 jaar. Naast de veilige levensduur is de ballistische levensduur evenzo belangrijk. Deze twee parameters bepalen uiteindelijk de functionele levensduur van een kruit. Tevens is er aandacht besteed aan het verbeteren van de methoden ter bepaling van de levensduur.

#### **5.2      Chronologische volgorde**

Het onderzoek in de afgelopen jaren is onder te verdelen in de navolgende fases:

- 1993 - literatuuronderzoek naar verouderingsmechanismen en testmethoden;
- 1994 - screening-testen ter bepaling van de kritische variabelen;
- 1995 - experimenten ter bepaling van de veilige levensduur van vijftig jaar;
- 1996 - voortzetten en model opstellen voor levensduur van vijftig jaar;
- 1997 - onderzoek naar het functioneren van het kruit na veroudering;
- 1998 - opstellen van model voor drietal kruit en het vaststellen van de ballistische levensduur (tweede fase).

Uit het literatuuronderzoek met betrekking tot 'thermische stabiliteit en gevoeligheid', kwam naar voren dat veel bekend is over deelaspecten die met het onderzoeken van levensduur beïnvloedende factoren te maken hebben, maar dat geen algemeen overzicht wordt gegeven. Het verzamelen van die factoren en het opbouwen van een beeld dat ter ondersteuning dient van de analyse van de experimentresultaten werd als voorwaarde voor het goed slagen dit project ervaren.

Vocht, zuurstof en zuren zijn belangrijke (ontledings-)producten die de kruitontleding kunnen versnellen. Indien de invloed van deze 'versnellers' bekend is, blijkt voorbehandeling van samples, zoals conditioneren en malen (schoon (reactief) oppervlak) van invloed op het resultaat. Met deze factoren dient rekening te worden gehouden bij het bepalen van veilige opslaglevensduur.

Met behulp van curven bij ten minste drie verschillende temperaturen kan de activeringsenergie van het ontledingsproces bepaald worden volgens de methode van Van Geel, alsmede het verloop daarvan bij toenemende verblijfstijd (veroudering of conversie) in de WOM. Het verloop van de activeringsenergie, als functie van de conversie blijkt in de onderzochte gevallen zeer beperkt te zijn [Ref. 1].

Een van de karakteristieken die voor het goed functioneren van kruit van groot belang zijn, is de mechanische stabiliteit. Tijdens een schot worden de kruitkorrels mechanisch zwaar belast. Het is heel belangrijk dat de korrels heel blijven omdat anders het brandend oppervlak te groot wordt waardoor de gasdruk in het wapen te hoog wordt.

Tijdens veroudering kunnen de mechanische eigenschappen veranderen. Onbekend is echter hoe. Vermoed wordt dat de NC-polymeerketens door de veroudering breken waardoor het materiaal brosser wordt.

Het brandgedrag van kruit is drukafhankelijk. Om deze afhankelijkheid te bepalen kunnen 'closed-vessel' (CV) testen worden uitgevoerd. Hiermee wordt de druk als functie van de tijd gemeten. Een van de karakteristieken die vervolgens bepaald kunnen worden is de 'levendigheid', ofwel de 'vivaciteit' van het kruit. Deze wordt bepaald door een aantal zaken zoals de brandsnelheid en de grootte en vorm van de kruitkorrels. Kleine korreltjes ofwel een groot brandend oppervlak zorgen voor een hoge vivaciteit. Het zal duidelijk zijn dat als het kruit voor een deel vergruisd is en dus uit kleine stukjes bestaat, de vivaciteit hoger zal zijn dan wanneer de korrels heel zijn.

Voor het testen van de mechanische eigenschappen van kruit zijn diverse methoden beschikbaar. De methode waarvoor kruit verouderd, is de zogenaamd 'quasi statische drukproef' [Ref. 6]. Een methode welke in Duitsland, Meppen, veelvuldig wordt toegepast op kruiden. Na de veroudering (thermisch en mechanisch) wordt het brandgedrag met behulp van de closed-vessel bepaald.

### 5.3 Kennis op het TNO-PML

Ter bepaling van de functionele levensduur zijn op het TNO-PML de navolgende technieken/methoden beschikbaar.

#### *Thermische analysetechnieken*

- WOM (warmteontwikkelingsmeter) voor het bepalen van de warmteproductie als functie van de temperatuur (1);
- TAM (Thermal Activity Monitor), zelfde functie als WOM, alleen toepasbaar tot in een lager temperatuurgebied (2);
- DSC (Differential Scanning Calorimetry) en TG (Thermogravimetry) als screening voor de ontledingstemperatuur (3);
- warmtegeleidbaarheidsmeter, bepalen van warmte overdrachtscoëfficiënten (4).

#### *Chemisch-analytische technieken*

- HPLC, voor de bepaling van het stabilisatorverloop (5).

#### *Thermisch mechanische technieken*

- TMA, (thermal mechanical analysis) voor het bepalen van uitzettingscoëfficiënten, glaspunten en mechanische parameters (6);
- trekbank/drukproef voor bepalen van de mechanische bezwijkparameters (7).

#### *Veiligheid bij 'handling'*

- stoot en wrijvingsgevoeligheid (8).

*Prestatiebepaling*

- closed vessel ter bepaling van de vivaciteitseigenschappen (9);
- friability, voor het aanbrengen van mechanische veroudering (10);
- stand-off test voor de bepaling van de ontsteekbaarheid (11);
- calorimeter, bepalen van de verbrandingswarmte van kruiden (12);
- modelvorming voor de veilige levensduurbepaling van vijftig jaar (13);
- programma's voor berekenen prestaties van het kruid in het geschut (14).

Met behulp van de technieken 1, 2, 5 en de modelvorming is het mogelijk een voorspelling te doen van de veilige opslaglevensduur, waarbij de parameters zoals bepaald met de technieken 3, 4 en 12 als materiaal/verpakkingseigenschappen worden meegenomen. De technieken 6 tot en met 14 geven een beeld qua veiligheid en functioneren van het kruid. De via deze technieken verkregen parameters dienen als input voor de programma's ter berekening van de prestaties.

Gedurende de looptijd van het LVMS-project is gebleken dat factoren als vocht en zuurstof duidelijk invloed hebben op de veilige levensduur van het kruid. Met behulp van de technieken 1 en 2 is het goed mogelijk de invloed hiervan op de resulterende warmte (als gevolg van de NC-ontleding) te bepalen [Ref. 4].

Verder zijn de technieken 2, 4 en 6 als nieuwe technieken op het TNO-PML geïntroduceerd welke bijdragen aan een betere functionele levensduurvoorspelling van kruiden en energetische materialen. Hierbij is het mogelijk de parameters meer passend bij de praktijkomstandigheden vast te stellen.

Met de TAM (techniek 2) is het mogelijk tot nagenoeg bij opslagcondities de geproduceerde warmte te bepalen en vervolgens een veilige levensduur te voorspellen, waarbij de verschillende warmteoverdrachten (techniek 4) meegenomen worden in de berekening/voorspelling. Met de TAM is ervaring opgedaan middels het bepalen van de kinetische parameters van de kruiden KB 6896 en KB 7230, welke ook in het rapportagedeel van WP3300 zijn onderzocht. De resultaten zijn tijdens het halfjaarlijks overleg van 11 december 1998 gepresenteerd [Ref. 7].

Tevens is er meegewerkt aan een Round-Robin onderzoek van een ball powder in het kader van een DMKLu opdracht. Hierbij is door zes laboratoria een kinetische analyse uitgevoerd middels de TAM, ter controle op een concept STANAG [Ref. 8].

#### **5.4 Adviezen gegeven aan defensie**

In de rapportageperiode zijn in het totaal twee adviezen aan defensie uitgebracht. Het ging hierbij om het vaststellen van de stabiliteit van munitie welke was teruggekomen uit Cambodja en daar onder tropische omstandigheden (hoge temperatuur en vochtigheid) opgeslagen had gelegen. De tweede was het invoeren van een 50 °C-test, om een voorspelling te doen bij munitie-uitzending onder de VN-vlag en de periode daarna.

Het lag in de bedoeling om ook nog een onderzoek uit te voeren aan munitie welke uit Bosnië terug zou komen, maar vanwege logistieke problemen en afnemende interesse binnen de KL is dat komen te vervallen.

#### **5.4.1 Cambodja**

De kruiden zijn van mei 1992 tot oktober 1993 in Cambodja geweest (15 maanden totaal). Uit berekening van de verblijfstijd [Ref. 2] valt af te leiden dat de kruiden gedurende hun levensduur ongeveer 7% tot 18% onder 'Cambodjaanse omstandigheden' (zowel transport als gebruik) opgeslagen hebben gelegen. Deze kruiden zijn vergeleken met de referentiekruidenten die steeds in het TNO-PML opslagmagazijn hebben gelegen.

De resultaten van het onderzoek waren als volgt.

- 1 De verschillen tussen de meetresultaten voor de Cambodja-kruiden en de referentiekruidenten zijn zeer beperkt. Ook als we de beperkte verblijfstijd in Cambodja meewegen en de jongere kruiden bekijken (waarvoor de Cambodja-tijd zwaarder weegt), blijkt er nauwelijks verschil met de referentiekruidenten te kunnen worden waargenomen.
- 2 Op grond van punt 1 kan geconcludeerd worden dat de opslagomstandigheden in Cambodja (ingegraven en/of goed afgesloten van de buitenwereld) weinig anders waren dan die in het TNO-PML kruidmagazijn.

#### **5.4.2 50 graden-test**

Sinds 1932 is de 32 °C-proef een onderdeel van de bewaking voor de kruiden welke in de actieve legervoorraad voorkomen. Voor deze proef worden de kruiden jaarlijks gewogen en gecontroleerd op massa-afname. Voor die kruiden is daardoor een verloop van de massa als functie van de tijd op te zetten [Ref. 3].

Sinds begin 1998 is er een 50 °C-proef opgezet aan een aantal door DMKL geselecteerde kruiden. Deze test is aan te bevelen voor het bewaken van kruiden die voor langere tijd opgeslagen gaan worden in warmere streken dan Nederland. De veroudering onder die omstandigheden kan de veroudering bij 32 °C 'inhalen' waardoor niet tijdig de versnelde ontleding wordt waargenomen. Daarom wordt deze test in aanvulling op de bestaande 32 °C-proef uitgevoerd. In eerste instantie wordt het massaverloop dan ook maandelijks geregistreerd. Tot op heden (mei 1998) is er nog geen duidelijke trend in het massaverloop op te maken, vanwege het geringe aantal meetpunten.

Een aanvulling hierop kan zijn het bewaren/opslag bij 50 °C en een verhoogde relatieve luchtvochtigheid, daar niet alleen temperatuur, maar ook vocht invloed heeft op de warmteproductie en daardoor op de - versnelde - veroudering. Dit zijn situaties welke zeker in de VN-gebieden voor kunnen komen.

#### **5.4.3 155 mm kruid voor Howitzer**

De huidige kardoezen voor de 155 mm Howitzer worden in de loop van de volgende eeuw vervangen door modulaire ladingen. Echter tot die tijd moeten de huidige kardoezen wel veilig en functioneel gebruikt kunnen worden. Hiervoor is van belang een programma op te zetten waarbij zowel de veilige levensduur als ook de

ballistische levensduur wordt bepaald, nadat allereerst een uitgebreide inventarisatiefase heeft plaatsgevonden. In deze fase komen alle beschikbare gegevens van DMKL/AB en TNO-PML bij elkaar, om een geschikte selectie te maken. Van de oudste kardoezen, van beginjaren '50 (Marshallhulp), is zeker ook de veilige levensduur een kritische factor.

Voor het verkrijgen van het effect van veroudering op de ballistische eigenschappen van vuurwapenkruit is het kruit gedurende een periode van drie weken verouderd bij 85 °C. Na deze verouderingsperiode is gekeken naar de invloed van veroudering op de 'ballistische levensduur'.

Een van de karakteristieken die voor het goed functioneren van een kruit van groot belang zijn, is de mechanische stabiliteit. Tijdens een schot worden de kruitkorrels mechanisch zwaar belast. Het is belangrijk dat de korrels heel blijven omdat anders het brandend oppervlak te groot wordt waardoor de gasdruk in het wapen te hoog wordt.

Tijdens veroudering kunnen de mechanische eigenschappen veranderen. Onbekend is echter hoe. Vermoed wordt dat de NC-polymeerketens door de veroudering breken waardoor het materiaal brosser wordt.

Het brandgedrag van kruit is drukafhankelijk. Om deze afhankelijkheid te bepalen kunnen 'closed-vessel' (CV) testen worden uitgevoerd. Een van de karakteristieken die bepaald kunnen worden is de 'levendigheid', ofwel de 'vivaciteit' van het kruit. Kleine korreltjes ofwel een groot brandend oppervlak zorgen voor een hoge vivaciteit. Het zal duidelijk zijn dat als het kruit voor een deel vergruisd is en dus uit kleine stukjes bestaat, de vivaciteit hoger zal zijn dan wanneer de korrels heel zijn.

Voor het testen van de mechanische eigenschappen van kruit zijn diverse methoden beschikbaar. De methode waarvoor kruit verouderd zal gaan worden is de zogenaamd 'quasi statische drukproef'. Een methode welke in Duitsland, Meppen, veelvuldig wordt toegepast op kruiten. Na de veroudering (thermisch en mechanisch) wordt het brandgedrag met behulp van de 'closed-vessel' bepaald.

## 5.5 Toepassingen voor defensie

Op basis van de modelvorming is het mogelijk een uitspraak te doen in hoeverre het veilig is om een kruit voor een periode van vijftig jaar op te slaan onder standaardomstandigheden. Gecombineerd met de ballistische levensduur geeft dit een duidelijk inzicht in de functionele levensduur van een kruit. Het effectieve resultaat kan zijn het opstellen van een gewijzigde surveillancemethode (op basis van de verkregen resultaten), waarbij zowel de veilige als ook de ballistische parameters gevolgd worden, in grotere tijdstappen dan nu het geval is.

Uiteindelijk is het de bedoeling om door middel van een flowschema de levensduur van een kruit en/of energetische materialen te bepalen. Conform het idee achter het kwalificatieschema van explosieve stoffen.

## 5.6 Conclusies

Er is een aantal parameters bepaald dat voldoende verandert binnen een levensduur van vijftig jaar. De belangrijkste zijn het stabilisatorgehalte en het glaspunt. Dit zijn de parameters waarop het bepalen/vaststellen van de veilige levensduur uitgevoerd dient te worden. Massaverandering kan hieraan worden toegevoegd, hoewel die in de regel minder dan een aantal procenten mag zijn.

Een voorspelling van de veilige opslaglevensduur van vijftig jaar met betrekking tot de warmteproductie is voor goed geproduceerde kruiden haalbaar.

Er zijn diverse aanwijzingen dat de ballistische levensduur meer bepalend is dan de veilige levensduur. Dit aspect dient bij het vervolg duidelijk meer aandacht te krijgen, gekoppeld aan analysetechnieken (onder andere GPC) welke in de literatuur worden genoemd.

Een aantal waarnemingen met betrekking tot massa-afname en energieproductie dient nader onderzocht te worden of er wellicht een duidelijker verband tussen deze twee getallen (na afloop van een WOM-meting) gelegd kan worden.

De testmethode (quasi-statische druktest in combinatie met closed vessel-testen) geeft een indruk van het effect van veroudering op de mechanische eigenschappen van het kruidbed en het effect daarvan op de brandeigenschappen van de lading.

Bovendien is de verandering van de brandsnelheid van het kruid bepaald. De mechanische eigenschappen van het onderzochte kruid veranderen niet erg terwijl de brandsnelheid wel sterk toeneemt. Simulaties geven aan dat door beide effecten de mondingsnelheid in geringe mate en de piekdruk tijdens een schot drastisch toeneemt. De resultaten tonen aan dat onderzoek naar de ballistische levensduur van belang is naast de veilige levensduur.

## 5.7 Referenties

- 1 Geel, J.L.C. van,  
thesis Delft, 1969.
- 2 Meer, B.J. van der; Klerk, W.P.C. de,  
Stabiliteitsonderzoek aan kruiden uit teruggekeerde munitieartikelen uit  
Cambodja, TNO-rapport PML 1997-A95, januari 1998.
- 3 Klerk, W.P.C. de; Meer, B.J. van der,  
LVMS-rapportage jaar 1995.
- 4 Klerk, W.P.C. de; Meer, B.J. van der,  
LVMS-rapportage jaar 1996.
- 5 Meer, B.J. van der; Klerk, W.P.C. de,  
LVMS-rapportage januari-juni 1997.

- 6 Klerk, W.P.C. de,  
LVMS-rapportage juli-december 1997.
- 7 Klerk, W.P.C. de,  
LVMS-rapportage, juli-december 1998, gepresenteerd tijdens halfjaarlijks overleg, 11 december 1998.
- 8 Meer, B.J. van der; Klerk, W.P.C. de,  
International Round Robin Test to determine the Stability of DB Ball Propellants by Heat Flow Calorimetry, concept TNO-rapport, november 1998.
- 9 Samenvatting literatuurstudies LVMS, Intern TNO-rapport, december 1993.

## **6 Werkpakket 3300 (Chemische) analysemethoden ter ondersteuning het bepalen van verouderingsgedrag van energetische composities**

### **6.1 Inleiding**

Binnen werkpakket 3300 werd in de beginperiode van het project LVMS aandacht geschonken aan de exudatie van TNT. Verder werd binnen dit werkpakket geen eigen onderzoek uitgevoerd naar de levensduurbepaling van explosieve stoffen of munitieartikelen. Wel werden ondersteunende werkzaamheden uitgevoerd voor de andere werkpakketten.

Buiten het LVMS-project om werden levensduurbepalingen van kruiden op basis van nitraat testers uitgevoerd volgens de procedure zoals in NATO STANAG 4527 [1] is beschreven. De kennis die is opgedaan in dit werkpakket staat hieronder beschreven.

### **6.2 Exudatie van TNT**

In de beginperiode van het project LVMS werd op verzoek van de KL aandacht besteed aan de exudatie van TNT. Daarbij ging het er met name om of er sinds de jaren zeventig, waarin bij het voormalige TNO Technologisch Laboratorium onderzoek aan dit onderwerp was gedaan, in de literatuur nieuwe gezichtspunten ten aanzien van de exudatie van TNT naar voren zijn gebracht. Dat bleek niet het geval. Wel zijn de laatste jaren de arbeidshygiënische aspecten van het werken met explosieve stoffen een belangrijkere rol gaan spelen. Dat is zeker ook van toepassing op het omgaan met het exudatieproduct van TNT.

De samenhang tussen het onderwerp 'Exudatie van TNT' en het project LVMS was in zoverre aanwezig dat bij het optreden van exudatie het betreffende munitieartikel doorgaans afgevoerd zal worden. Het wel of niet optreden van exudatie is dus van invloed op de levensduur van een artikel. Echter, anders dan met enkele andere chemische en fysische effecten in munitieartikelen, kan exudatie vrij snel optreden, vaak al in het eerste jaar na aanmaak van het artikel.

Een rapport over de exudatie van TNT zal binnenkort gereed zijn [2], nadat een eerste concept al in 1996 uitgebracht was. In het rapport wordt een beknopte samenvatting gegeven van de verschijnselen die met de exudatie van TNT verband houden. De gegevens hiervoor werden aan de (voornamelijk oude) literatuur ontleend. De voornaamste conclusie is dat het niet toelaatbaar is dat een explosieve en toxische stof zich aan de buitenkant van een munitieartikel mag bevinden.



Omdat in 1996 bleek dat over het gedrag van TNT en andere nitroverbindingen in het menselijk lichaam niet zoveel bekend was en er mogelijk door TNO-PML onderzoek op dat gebied uitgevoerd zou worden, werd het uitbrengen van het definitief rapport opgehouden. Mede omdat genoemd onderzoek werd vertraagd, zal het rapport over de exudatie van TNT op korte termijn alsnog uitkomen.

Om het verschijnsel exudatie binnen het kader van dit onderzoek aan een praktisch voorbeeld te onderzoeken werden 120 mm mortiergranaten bij DMKL/AB verouderd. Munitie van dit type had in het verleden exudatie vertoond. Na de veroudering van de granaten werd echter geen exudatie waargenomen. Er werd daarna nog slechts een beperkt onderzoek uitgevoerd, dat is vastgelegd in een analyserapport [3].

### 6.3 Levensduurbepaling kruit

#### 6.3.1 Inleiding

De uitvoering van de chemische levensduurbepaling van kruit op basis van nitraat testers vond plaats volgens het concept-STANAG 4527 [1]. Deze STANAG is gebaseerd op een procedure die in het Verenigd Koninkrijk is uitgetest en daar werd toegepast bij de aanschaf van nieuwe kruiden op basis van nitraat testers. De procedure houdt in dat het kruit bij drie verschillende temperaturen wordt verouderd waarbij periodiek monsters worden genomen en geanalyseerd op het stabilisatorgehalte. De meetwaarden worden volgens een bepaald model uitgewerkt. De chemische levensduur van een kruit is de tijd die volgens het gehanteerde model zal verlopen totdat de in het kruit aanwezige stabilisator een (door de opdrachtgever te bepalen) waarde heeft bereikt bij een bepaalde temperatuur. Veelal wordt hiervoor de halve waarde van het oorspronkelijke stabilisatorgehalte genomen bij 25 of 32 °C.

Deze bepaling van de levensduur van een kruit is gebaseerd op de chemische reactie van de stabilisator met reactieproducten (stikstofoxiden) van de kruitontleding, zoals ook in het algemeen bij de stabiliteitstesten voor kruit het geval is. Bedacht moet worden dat ook andere verschijnselen een rol kunnen spelen bij de levensduur van een kruit. Dit zijn bijvoorbeeld veranderingen in mechanische eigenschappen (scheurvorming) of veranderingen in de prestaties van het kruit ten gevolge van migratie van componenten. Deze effecten worden bij deze levensduurbepaling *niet* meegenomen.

De methode werd op twee kruiden toegepast.

#### 6.3.2 DEGDN-kruit PH 6896

Aanleiding tot de uitvoering van de chemische levensduurbepaling van het DEGDN-kruit was de noodzaak om binnen de Expertgroep voor Stabiliteit en Verenigbaarheid van Explosieve Stoffen voor NATO AC/310(SGI) te beschikken over een database met gegevens over het verouderingspatroon van 'double-base'

kruit met 2-nitrodifenylamine (2NDPA) als stabilisator. Deze database zou dan dienen als basis voor het opstellen van keuringseisen voor een stabiliteitstest voor dit type kruit. Voor TNO-PML was dit een geschikte gelegenheid om de procedure uit te testen.

De verouderingen werden uitgevoerd bij 80 - 70 - 65,5 - 60 - 50 °C. Bij deze laatste temperatuur werd het kruit tot twee jaar verouderd. Deze tijd zal voor een 'gewone' bepaling veel te lang zijn, maar in dit geval leek het wel nuttig. De eigenlijke levensduurbepaling vond plaats aan de hand van de verouderingsresultaten bij 70, 60 en 50 °C. De temperatuur van 80 °C was toegevoegd om enerzijds snel iets over het stabilisatorverloop te kunnen zeggen en anderzijds om na te gaan of bij deze hoge temperatuur mogelijk afwijkingen in het reactieproces zouden optreden.

De uitkomst van de bepaling was dat het bij een opslagtemperatuur van 25 °C nog achtenzeventig jaar zou duren voor het gehalte van de stabilisator 2NDPA gehalveerd zou zijn.

Het project werd in de periode 1995-1997 uitgevoerd als onderdeel van het 'Achtergrondonderzoek Analyse Explosieve Stoffen'. De bevindingen van deze levensduurbepaling werden in een rapport samengevat [4]. Tussentijdse resultaten van het onderzoek zijn enkele keren op het halfjaarlijks overleg van LVMS gepresenteerd.

### 6.3.3 Single base kruit PH 7230

De chemische levensduurbepaling van 'single-base' kruit PH 7230 volgens concept-STANAG 4527 werd uitgevoerd in het kader van de proefkwalificatie van dit kruit binnen het project 'Kwalificatie/classificatie' (A93KL444). Het kruit werd verouderd bij dezelfde temperaturen als het vorige, maar de totale duur van de veroudering bij de laagste temperaturen is beperkt tot 'slechts' 9 maanden. Een interessante bevinding bij dit kruit met difenylamine als stabilisator was dat de eerste derivaat, N-nitrosodifenylamine, niet in alle gevallen ook als stabilisator functioneerde. Daar wordt echter bij een stabiliteitstest zoals vermeld in STANAG 4117 [5] wel van uitgegaan. De consequentie hiervan is dat de resultaten van zo'n test veel te rooskleurig uitkomen. Deze bevinding is al eerder in de literatuur vermeld. De primaire stabilisator difenylamine werkte wel naar behoren.

De uitkomst van de bepaling, die in 1997/98 werd uitgevoerd, was dat het bij een opslagtemperatuur van 25 °C nog 47 jaar zou duren voor het gehalte van de primaire stabilisator difenylamine gehalveerd zou zijn.

De resultaten van de proefkwalificatie zullen in rapportvorm gepresenteerd worden [6].

### 6.3.4 Opmerkingen

De uitvoering van de chemische levensduurbepaling volgens STANAG 4527 kan bij TNO-PML gedaan worden. Een belangrijk nadeel is dat voor een goede uitvoering de veroudering bij een temperatuur van 50 °C tenminste 8 à 9 maanden duurt.

Mede om deze reden wordt gestreefd naar het ontwikkelen van een methode voor de levensduurvoorspelling voor kruit met behulp van een microcalorimeter, die sneller uitvoerbaar is.

## 6.4 Ondersteunende werkzaamheden

Ten behoeve van enkele deelprojecten van het project LVMS werden de nodige chemische analyses als ondersteuning voor het onderzoek uitgevoerd. Dit omvatte spectrometrische, chromatografische en natchemische werkzaamheden. De belangrijkste zijn in tabel 6.1 samengevat.

Enkele van de ondersteunende werkzaamheden werden alleen uitgetest in een screening-fase en daarna om verschillende redenen niet meer gecontinueerd (*onvoldoende of onnauwkeurige informatie, geen extra informatie, tijdrovend, niet corresponderend met andere uitkomsten*), terwijl andere vrij regelmatig worden uitgevoerd.

Op enkele onderwerpen wordt iets dieper ingegaan.

Tabel 6.1: Ondersteunende analytisch-chemische bepalingen ten behoeve van LVMS projecten.

Techniek	Voor WP	Omschrijving
Gaschromatografie	3100	zuurstofverbruik HTPB-binder
	div.	identificatie en meting van gassen die tijdens opslag zijn ontstaan (waterstofgas, koolmonoxide/dioxide)
	3100	bepaling gehalte weekmaker, migratie uit compositiekruit
Vloeistofchromatografie	3200	gehalte kruitstabilisator en derivaten daarvan ten behoeve van stabiliteitstesten en levensduurbepaling
	3400	meting waterstofgas uit metallisch magnesium als functie van tijd, temperatuur en RV
Infrarood (IR)-spectrometrie	3400	kwantitatieve bepaling van magnesiumoxide in verouderde magnesiumhoudende monsters
Extracties, titraties	3100	sol-gel-bepalingen aan compositiekruit op basis van HTPB-AP
	div.	Karl Fischer bepaling van het watergehalte
	3400	gasvolumetrische bepaling gehalte vrij magnesium

### 6.4.1 Zuurstofverbruik binders

De gangbare theorie is dat de binder op basis van HTPB, die in veel gevallen gebruikt wordt bij kunststofgebonden explosieve stoffen, veroudert doordat onder meer de dubbele banden in het HTPB geoxydeerd worden. Daarvoor is zuurstof uit de lucht nodig. De oxidatie wordt tegengegaan door toevoeging van een kleine hoeveelheid antioxidant aan de bindercompositie.

Om daadwerkelijk vast te stellen dat er bij de veroudering van de binder zuurstof verbruikt wordt, werd gebruikgemaakt van een testopstelling bestaande uit een stalen vaatje dat via een gasbemonsteringssysteem verbonden was met een

gaschromatograaf. Het stalen vaatje, met een volume van circa 100 ml, is zodanig geconstrueerd dat het grote drukken kan weerstaan. In het vaatje werd een te testen monster geplaatst in een atmosfeer van helium waaraan een bepaalde hoeveelheid zuurstof was toegevoegd. Het vaatje werd op de testtemperatuur gebracht (40 tot 80 °C), waarna periodiek een gasanalyse werd uitgevoerd voor de bepaling van het zuurstofgehalte. Een eventuele lekkage van het vaatje zou bij de analyse zichtbaar worden door het verschijnen van een stikstofpiek.

Deze bepalingen van het zuurstofverbruik werden vanaf 1996 uitgevoerd ten behoeve van WP 3100. Aanvankelijk werd het gedrag van pure binders zonder antioxidant gemeten: deze bleken relatief snel zuurstof te verbruiken. Bij duurtesten met een compositiekruit op basis van AP-HTPB (met antioxidant) bleek er na twee jaar er uiterst langzaam zuurstof verbruikt wordt. De resultaten van de metingen werden via WP 3100 verwerkt.

#### **6.4.2 Waterstofgasmetingen**

Metingen van waterstofgas vinden eveneens met behulp van de gaschromatograaf plaats. Daarbij zijn onder andere metingen uitgevoerd van de waterstofgasontwikkeling uit magnesium, door contact met water(damp). Daarvoor werden dezelfde stalen vaatjes gebruikt als voor het zuurstofverbruik. Door met de gaschromatograaf periodiek een gasanalyse uit te voeren kon het verloop van de waterstofgasontwikkeling bij een bepaalde temperatuur en relatieve vochtigheid (in het vaatje) als functie van de tijd bepaald worden. Alhoewel de methode op zich goed functioneerde, konden slechts een beperkt aantal monsters tegelijk behandeld worden (er was slechts een gering aantal vaatjes beschikbaar, kosten 10 kfl. per stuk). De methode was dus maar heel beperkt toepasbaar.

#### **6.4.3 Sol-gel bepaling**

Mechanische testen tonen een duidelijke afhankelijkheid van de mate van veroudering van een bindersysteem. Echter, de metingen zijn (volgens de literatuur) duur en tijdrovend, verbruiken een grote hoeveelheid materiaal en zijn onderhevig aan grote statistische variaties. Vervanging van deze testen door bepaling van chemische veranderingen heeft bepaalde voordelen. Maar daarvoor dienen de chemische tests betrouwbaar te zijn en dient het verband met mechanische veranderingen ('elongation at break, strain energy, modulus, enzovoort') vastgesteld te worden. Een bepaling die hiervoor in aanmerking komt, is de sol-gel-bepaling en dan met name de bepaling van het solgehalte. Daarbij wordt door een selectieve extractie de oplosbare organische componenten van de binder (weekmaker, niet-gereageerd HTPB en antioxidant) bepaald. Bij veroudering van het systeem zal het solgehalte afnemen.

De bepaling van het solgehalte ten behoeve van WP 3100 kende enkele aanloopproblemen maar lijkt nu volledig toepasbaar. In de loop van 1998 is de veroudering bij verschillende temperaturen van compositiekruit op basis AP-HTPB gestart om het verloop van het solgehalte vast te leggen. Daarna zal nog een relatie met de (verandering van de) mechanische eigenschappen plaatsvinden. Deze werkzaamheden worden gedeeltelijk buiten het LVMS-project uitgevoerd.

#### 6.4.4 Vloeistofchromatografie (HPLC)

Deze techniek wordt gebruikt bij de chemische levensduurbepaling van nitraates-terkruit door middel van veroudering en analyse van de stabilisatorafname. Deze procedure is operationeel.

#### 6.5 Referenties

- 1 NATO Standardization Agreement STANAG 4527,  
'Explosives, chemical stability, nitrocellulose based propellants, procedure for assessment of chemical life and temperature dependence of stabiliser consumption rates',  
Draft edition 1, juli 1996.
- 2 Eerligh, R.,  
'Exudatie van TNT',  
TNO-rapport (*in voorbereiding*).
- 3 TNO-PML/ATES Analyserapport EX96.072, 9 juli 1996.
- 4 Eerligh, R.,  
'Levensduurbepaling van DEGDN-kruit PH 6896 volgens STANAG 4527',  
TNO-rapport PML 1998-B66.
- 5 NATO Standardization Agreement STANAG 4117,  
'Explosives, stability test procedures and requirements for propellants stabilized with diphenylamine, ethyl centralite or mixtures of both',  
Edition 3, February 1998.
- 6 Eerligh, R.; de Klerk, W.P.C. en de Jong, E.G.,  
'Kwalificatie/classificatie van explosieve stoffen en munitie,  
Rapport VI: proefkwalificatie van rookzwak buskruit',  
TNO-rapport (*in voorbereiding*).

## **7      Werkpakket 3400**

### **Verouderingsgedrag van pyrotechnische munitie**

#### **7.1      Inleiding**

Pyrotechnische munitieartikelen of -componenten zijn in veel gevallen verouderingsgevoelig. Regelmatig wordt defensie dan ook geconfronteerd met problemen met dergelijke munitie. De problemen uiteten zich op verschillende gebieden, waarvan de mate van functioneren en de veiligheid de belangrijkste zijn.

De genoemde problemen met munitie kunnen een direct dan wel een indirect gevolg zijn van veroudering. Een fakkel kan bijvoorbeeld als direct gevolg van veroudering opzwellen waardoor hij niet uitgestoten kan worden en, indien hij wel ontbrandt, daarmee een fors risico voor de directe omgeving met zich mee brengen. Een voorbeeld van een indirect gevolg is het opzwellen van verpakkingen door waterstofontwikkeling waardoor opgeslagen kisten openbreken en omvallen en waardoor bij de handling een potentieel gevaar in verband met ontbranding optreedt. De performance van het betreffende artikel hoeft in zulke gevallen niet altijd te verminderen.

Het onderwerp Pyrotechniek van het project 'LevensduurVoorspelling Munitie en Explosieve Stoffen' (LVMS) is vooral gericht geweest op magnesiumbevattende composities en munitieartikelen of -componenten. Dit vanwege het feit dat veel pyrotechnische composities magnesium als brandstof bevatten en omdat in de praktijk blijkt dat er regelmatig verouderingsproblemen optreden met dergelijke munitieartikelen. Het hoofddoel van deze deelopdracht was het opbouwen van achtergrondkennis om daarmee concrete vragen van defensie op dit gebied effectief te kunnen behandelen. Gerelateerd aan dit onderzoek en/of als direct gevolg ervan is een aantal concrete opdrachten uitgevoerd waarbij ook andere pyrotechnische artikelen waren betrokken.

#### **7.2      Overzicht van deelonderwerpen**

In tabel 7.1 zijn de deelonderwerpen aangegeven waaraan verouderingsonderzoek is verricht. Hierbij is aangegeven wat de onderzochte (hoofd)component is, in welk (munitie)artikel die component is verwerkt en naar welke parameters is gekeken.

Tabel 7.1: Overzicht ontwikkelde kennis.

(Hoofd)component	Munitieartikel	Ontwikkelde kennis
MTV	ontsteekpatroon	<ul style="list-style-type: none"> <li>• verouderingsmodel (omzettingsgraad versus temperatuur en luchtvochtigheid)</li> <li>• effect veroudering op: <ul style="list-style-type: none"> <li>• performance</li> <li>• dimensies</li> <li>• mechanische eigenschappen</li> </ul> </li> </ul>
MTV	IR-fakkel	<ul style="list-style-type: none"> <li>• bepalen oorzaak 'uitzetting' MTV</li> <li>• verandering fysieke dimensies</li> <li>• relatie eigenschappen IR-fakkel ten opzichte van 'eigen' ontsteekpatronen</li> </ul>
lichtkogel rood	seinpatronen (26,5 mm)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• effect van hygroscopisch zout op verouderingssnelheid</li> <li>• effect veroudering op functioneren: <ul style="list-style-type: none"> <li>• ontsteekbaarheid</li> <li>• kleur</li> <li>• lichtopbrengst</li> <li>• brandduur</li> </ul> </li> </ul>
magnesium	niet van toepassing (algemeen)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• effect veroudering op deeltjesgrootte bij verschillende deeltjes-typen</li> <li>• omzettingssnelheid</li> </ul>

### 7.3 Chronologisch overzicht

#### 1993

Een literatuurstudie [1] is uitgevoerd waaruit in het algemeen bleek dat pyrotechnische mengsels in de meeste gevallen goed houdbaar zijn zolang er aan de volgende voorwaarden wordt voldaan:

- er mag geen vocht bij de sas komen;
- het pyrotechnisch mengsel moet compatibel zijn (met de omgeving);
- de sas mag niet teveel mechanisch worden belast zodat het gaat scheuren.

Verder werd geconcludeerd dat, als men de kritische eigenschappen van pyrotechnische mengsels wil vaststellen om de levensduur te kunnen voorspellen, het zaak is om deze kritische eigenschappen bij elke compositie van te voren vast te stellen. Het is zeer moeilijk om algemene uitspraken te doen bij deze materialen, hoewel het wel bekend is dat gevoeligheid voor vocht in de meeste gevallen voorkomt.

#### 1994

[2] Een oriënterend onderzoek is uitgevoerd waarin een aanvang is gemaakt met het verouderen van een door TNO-PML ontwikkelde en geproduceerde MTV-compositie. Een model is opgesteld voor de veroudering van MTV als functie van temperatuur en luchtvochtigheid [3]. Verder is de bruikbaarheid nagegaan van verschillende technieken om te bepalen in welke mate MTV is verouderd en wat het effect van de veroudering is op diverse eigenschappen van het MTV.

**1995**

Er is een aanvang gemaakt met de verificatie van het in 1994 opgestelde verouderingsmodel voor MTV bij verschillende verouderingscondities. Daarnaast is bepaald wat het effect van veroudering is op afmetingen, mechanische eigenschappen en brandeigenschappen van MTV-patroontjes [4, 5].

**1996**

[5] Verificatie van het verouderingsmodel is gecontinueerd met de MTV-patroontjes, met name bij lage temperaturen. Bovendien is de veroudering van het MTV-materiaal van IR-fakkels onderzocht. Verder is het effect van de aanwezigheid van een hygroscopisch zout op de veroudering van een magnesiumbevattende compositie nagegaan. Hiervoor is de veroudering van rode seinsas-compositie onderzocht.

**1997/98**

[6, 7] Onderzoek is verricht naar de verouderingsreacties in rode seinpatronen en de effecten daarvan op ontsteekbaarheid en kleur. Hiervoor zijn meetmethoden ontwikkeld. Verificatie van het MTV-verouderingsmodel is gecontinueerd en afgerond. Vanwege het geringe belang van onderzoek aan IR-fakkels (verbruik in verband met acties van de KLu in Bosnië is hoog waardoor de opslag/verouderingstijd kort is) is dat onderzoek niet gecontinueerd maar is vooral aandacht gegeven aan het onderzoek aan de ontsteekbaarheid en andere eigenschappen van seinpatronen.

**7.4 MTV-veroudering**

Veroudering van MTV (Magnesium Teflon Viton) is hoofdzakelijk een gevolg van de reactie van magnesium met vocht. Hierbij wordt magnesiumhydroxide en waterstofgas gevormd. Het vocht kan in de compositie aanwezig zijn vanaf de productie of kan de compositie binnendringen vanuit de omgeving tijdens opslag.

In het LVMS-onderzoek is een door TNO-PML ontwikkelde MTV-ontsteekcompositie gebruikt als modelstof.

Op basis van warmteontwikkelingsmetingen is een verouderingsmodel opgesteld voor de genoemde MTV-ontsteekcompositie [3]. Het model beschrijft de mate van veroudering als functie van temperatuur en luchtvochtigheid. Dit model is door middel van experimenten bij diverse condities geverifieerd. Het blijkt de omzetting van magnesium op een groot temperatuur/luchtvochtigheidstraject goed te beschrijven [5]. Ook de veroudering bij opslagtemperatuur (20 °C/40% RLV) wordt goed voorspeld over minstens drie jaren (de tot nu toe langst gemeten tijd). Na die tijd is de omzetting minder dan een procent.



Veroudering van MTV heeft tot gevolg dat het materiaal in volume toeneemt [5]. Oorzaken hiervoor zijn de reactie van magnesium met vocht, waardoor de magnesiumdeeltjes in omvang toenemen, en eventueel relaxatie van de binder (Viton). De laatste oorzaak is afhankelijk van de toegepaste productietechniek. Deze relaxatie wordt ook beïnvloed door de verouderingscondities, in het bijzonder de luchtvochtigheid.

De volumetoename ten gevolge van veroudering heeft effect op de brand- en mechanische eigenschappen van de MTV-patronen. Bij munitieartikelen zoals IR-fakkels kan de volumeverandering ook gevolgen hebben voor het uitstoten (vastklemmen in de koker).

Brandeigenschappen waarop het effect van veroudering is bepaald zijn de maximale druk en de ontsteekvertraging [5]. De maximale druk verandert enigszins ten gevolge van de wijziging van de chemische samenstelling. De wijze waarop een bepaalde omzettingsgraad wordt bereikt heeft hierop geen invloed. De ontsteekvertraging is gerelateerd aan de dichtheid van de patronen (ofwel volume danwel fysieke dimensies).

De verandering van de mechanische eigenschappen van de patroontjes blijkt zeer sterk afhankelijk te zijn van de verouderingscondities [5]. Dit wordt verklaard uit de veranderingen van met name de binder die ook verantwoordelijk is voor de veranderingen in de fysieke dimensies en brandeigenschappen.

Het MTV-materiaal van IR-fakkels van de KLu bleek langzamer te verouderen dan het door TNO-PML ontwikkelde ontsteker-MTV [5, 7]. Het effect van veroudering op de grootteverandering is veel geringer. De porositeit van het fakkelmateriaal is beduidend geringer waardoor vocht uit de omgeving minder gemakkelijk naar binnen kan dringen. Wellicht is de bedekking van de magnesiumdeeltjes ook beter.

Uit de vergelijking van de resultaten met 'eigen' MTV en IR-fakkel-MTV is geconcludeerd is dat de productiewijze van groot belang is. Met IR-fakkels zijn in het verleden overigens problemen voorgekomen met betrekking tot waterstofontwikkeling. Dit is een gevolg van vocht dat (vermoedelijk vanaf de productie) in het MTV aanwezig is geweest.

## **7.5 Veroudering van magnesiumdeeltjes**

Ref. [8].

Omdat de veroudering van magnesium een gevolg is van een reactie aan het deeltjesoppervlak zijn de effecten onderzocht van deeltjesgrootte en deeltjestype op veroudering (pyrotechnisch en geatomiseerd). Het verband tussen verouderingssnelheid en deeltjesgrootte is gemodelleerd. Geatomiseerd magnesium blijkt een factor 4 tot 9 langzamer te verouderen dan pyrotechnisch magnesium. Geconclu-

deerd is dat bij de ontwikkeling van magnesiumbevattende composities behalve de performance bepalende factoren ook de levensduurbepalende factoren moeten worden beschouwd. Geatomiseerd magnesium is duurder en brandt langzamer, waardoor overigens over het algemeen een kleinere deeltjesgrootte nodig zal zijn, maar de aanzienlijk langere levensduur pleit voor het gebruik ervan.

## **7.6 Lichtkogels van rode seinpatronen**

Ref. [5, 7].

Lichtkogels van rode seinpatronen bestaan uit een compositie die naast magnesium een hygroscopisch zout bevat. Dit zout, strontiumnitraat, kan in principe vocht aantrekken uit de omgeving waardoor de veroudering van de compositie versneld wordt. De complexe verouderingsreacties die vervolgens in de sas plaatsvinden zouden kunnen leiden tot een verandering (verbleking) van de kleur van de brandende patronen.

Uit experimentele resultaten blijkt dat het strontiumnitraat bij luchtvochtigheden beneden het hygroscopisch punt (circa 70%) geen vocht aantrekt. De conversie van de compositie in poedervorm en die van MTV verlopen dan identiek. Bij hogere luchtvochtigheid trekt een dergelijk monster sterk vocht aan waardoor de omzetting sterk versneld wordt.

Lichtsaspellets uit seinpatronen zijn kunstmatig verouderd bij verhoogde temperatuur en bij een luchtvochtigheid beneden het hygroscopisch punt. De sas was hierbij toegankelijk gemaakt voor de omringende lucht. Als functie van de verouderingstijd zijn ontsteekbaarheid, kleur, lichtopbrengst en brandduur gemeten. Met name de lichtopbrengst neemt ten gevolge van veroudering af. Dit is een direct gevolg van de omzetting van de brandstof magnesium in magnesiumhydroxide. De ontsteekbaarheid neemt slechts in veel geringere mate af, de brandduur neemt toe, echter eveneens in geringe mate. De kleur wordt dieper rood, dit in tegenstelling tot de verbleking die soms bij natuurlijk verouderde patronen wordt waargenomen.

## **7.7 Gerelateerde opdrachten/spin off**

### **7.7.1 Levensduurverlenging fosformarkeerladingen KLu**

Ref. [9].

De KLu had in 1995/1996 nog een aanzienlijke hoeveelheid rode fosformarkeerladingen in voorraad waarvan volgens de leverancier de houdbaarheid was verlopen. De KLu wilde van TNO-PML een uitspraak of ze deze markeerladingen toch nog veilig konden gebruiken gedurende een periode van vijf jaar. Er is een verouderingsmodel opgesteld dat het verband weergeeft tussen de temperatuur en relatieve luchtvochtigheid en de snelheid waarmee de rode fosforlading verouderd. Vervol-

gens zijn de rode fosformarkeerlading versneld verouderd voor een periode die overeenkomt met vijf jaar natuurlijke opslag.

Bij de experimenten die zijn uitgevoerd met de onverouderde en verouderde ladingen konden nagenoeg geen verschillen worden waargenomen. Aan de hand van deze resultaten is geconcludeerd dat de rode fosformarkeerladingen nog vijf jaar nog goed en veilig zouden functioneren.

#### **7.7.2 Houdbaarheid nieuw aan te schaffen pyrotechnische handgranaten** Ref. [10, 11, 12].

In het kader van het project 'vervanging pyrotechnische handgranaten' dat door DMKL/Munitie wordt uitgevoerd, heeft TNO-PML in 1995 een vergelijkend onderzoek verricht naar de houdbaarheid van pyrotechnische handgranaten van vijf verschillende leveranciers [10]. De handgranaten zijn cyclisch verouderend en vervolgens beproefd. Hierbij is ondermeer inzicht verkregen in welke handgranaten het meest gevoelig zijn voor veroudering. Met behulp van deze resultaten kon echter geen uitspraak gedaan worden over de te verwachten levensduur. In een vervolgonderzoek is de veroudering gemodelleerd als functie van de temperatuur en luchtvochtigheid [11] waarna door versnelde veroudering van de gehele granaten de te verwachten levensduur is bepaald [12].

#### **7.7.3 Opbolling simulatiemunitie (MILES)** Ref. [13, 14].

Door defensie is in het recente verleden geconstateerd dat de verpakking van zogenaamd simulatiemunitie bol stond. Uit onderzoek van het TNO-PML bleek dat het opbollen van de verpakking veroorzaakt werd door waterstofgas. Dit waterstofgas ontstaat doordat in de sas zowel vocht als magnesium aanwezig is dat reageert tot waterstofgas en magnesiumhydroxide. Door TNO-PML is vervolgens een advies met betrekking tot het doorprikken van de verpakking gegeven [13]. Tevens is bepaald hoe snel het opbollen van de verpakking weer zal terugkomen in verband met het vocht dat nog in de sas zit [14].

#### **7.7.4 Levensduuronderzoek pyrotechnische munitie voor 81 mm mortieren**

Ref. [15].

In 1998 is begonnen met een onderzoek om meer inzicht te verkrijgen in de verouderingsmechanismen voor zowel rode fosfor rook- als lichtgranaten voor 81mm mortieren. Het doel van dit onderzoek is het verkrijgen van inzicht in de mechanismen en het effect van veroudering op het functioneren van licht- en rode fosfor (RP) rookgranaten voor 81 mm mortieren. De verkregen kennis zal kunnen worden gebruikt bij het opzetten van het 'Periodiek Onderzoek' en om in de toekomst, als de functioneringscriteria bekend zijn, een uitspraak te doen over de te verwachten levensduur van de artikelen. Hierbij zal het programma worden toegepast dat binnen werkpakket 2200 is ontwikkeld.

### 7.7.5 Ontsteekvertraging ZB (Goalkeeper-munitie)

Ref. [16].

Begin 1998 is de invloed van vocht op de ontsteekvertraging van zwart buskruit bepaald naar aanleiding van problemen met Goalkeeper-munitie. Gebleken was dat het vochtgehalte van de ZB-ontsteeklading de gestelde limiet overschreed. Onderzocht is of dit de oorzaak zou kunnen zijn van de problemen. Uit het onderzoek is geconcludeerd dat het gevonden vochtgehalte van de ontsteeklading vermoedelijk een minimaal effect heeft op de ontsteektijd van de munitie.

## 7.8 Referenties

- 1 Leenders, A.P.M.,  
'Literatuuronderzoek WP3400, Ontsteekbaarheid en functioneren pyrotechnische artikelen',  
TNO-rapport PML-Intern, december 1993.
- 2 Driel, C.A. van; Leenders, A.P.M.,  
'Rapportage LVMS werkpakket 3400; oriënterende verouderingsexperimenten MTV',  
TNO-rapport PML-Intern, oktober 1994.
- 3 Driel, C.A. van; A.P.M. Leenders and J.J. Meulenbrugge,  
'Ageing of MTV', Proc. 26th Int. ICT-Conference, Karlsruhe, Duitsland,  
juli 1995, p. 31-1 – 31-10.
- 4 'Rapportage LVMS werkpakket 3400; Vervolg verouderingsonderzoek MTV',  
Presentatie bijgevoegd bij Notulen vijfde halfjaarlijkse overlegvergadering  
d.d. 18 oktober 1995.
- 5 Driel, C.A. van; Schonewille, E.,  
'Rapportage LVMS/Pyrotechniek 1996; veroudering van MTV/IR-fakkel en  
lichtsas rode seinpatronen',  
TNO-rapport PML-Intern, december 1996.
- 6 Driel, C.A. van,  
Halfjaarlijkse rapportage (januari tot en met mei 1997) werkpakket 3400',  
30 mei 1997 (bij brief 97D2/1318 d.d. 6 juni 1997).
- 7 Driel, C.A. van,  
'Halfjaarlijkse rapportage (juni tot en met november 1997) werkpakket 3400',  
4 november 1997.

- 8 Leenders, A.P.M.; Driel, C.A. van,  
'Ageing of Magnesium: Influence of Particle Size and Particle Shape',  
Proc. 24th IPS, Monterey, Cal., juli 1998.
- 9 Leenders, A.P.M.,  
'Bepaling van de resterende levensduur van rode fosformarkeerladingen',  
TNO-rapport, PML 1996-B48.
- 10 Driel, C.A. van; Leenders, A.P.M.,  
'Vergelijkend onderzoek naar de houdbaarheid en giftigheid van pyrotechnische handgranaten',  
TNO-rapport, PML 1995-A74.
- 11 Leenders, A.P.M.; Schonewille, E.; Busker, R. en Klerk, W.P.C. de,  
'Bepaling levensduur en toxiciteit van pyrotechnische handgranaten, Rapportage deel 1. Houdbaarheid van de sassen en toxiciteit van de (gekleurde) sassen',  
TNO-rapport (concept), mei 1998.
- 12 Leenders, A.P.M.; Driel, C.A. van en Schonewille, E.,  
'Bepaling levensduur en toxiciteit van pyrotechnische handgranaten. Rapportage deel 2. Houdbaarheid van de pyrotechnische handgranaten', nog niet uitgebracht (februari 1999).
- 13 Leenders, A.P.M.,  
Fax aan de heer Evertse,  
'Advies met betrekking tot het doorprikken van verpakking van oefenmunitie in verband met opbollen', 97D2/956F, 30 mei 1997.
- 14 Leenders, A.P.M.,  
Fax aan de heer De Leeuw,  
'Simulatiemunitie: advies', 97D2/1739F, 17 september 1997.
- 15 Driel, C.A. van,  
Projectbeschrijving 'Levensduur pyrotechnische munitie voor 81 mm mortieren', versie 3, 20 maart 1998 (A-opdrachtnummer A98KL4HC).
- 16 Driel, C.A. van,  
'Ontsteekvertraging zwart buskruit', bijlage bij brief 98D2/1227 d.d. 13 maart 1998.

## 8 Ondertekening



Drs. J.M. Mul  
Groepshoofd



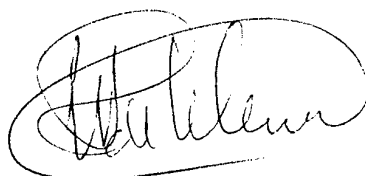
Ir. A.P.M. Leenders  
Projectleider/Auteur



Dr. Ir. C.A. van Driel  
Auteur



Ir. H.L.J. Keizers  
Auteur



W.P.C. de Klerk  
Auteur



Drs. R. Eerligh  
Auteur

---

## Bijlage A Tabellen

*Tabel A.1: Filosofie van levensduur van raketmotoren.*

Inspectie, dissectie, characterisation	→	Evaluatie	→	Status + Identificatie
			→	kritische bezwijkmoden ('Critical failure modes')
Structurele analyse	→	Veiligheidsmarges ('Margins of Safety')	→	
Versnelde veroudering (chemisch/mechanisch)	→	Verouderingsgedrag		
Levensduur modellering	→	Geprojecteerde MoS/Levensduur		
Statische beproeving	→	'Overall' systeem evaluatie		

Noot: Door de combinatie van materiaalniveautesten, modellering en systeemniveautesten worden uitspraken gedaan over de (verlengde) levensduur van raketssystemen. Testen op materiaalniveau hebben als doel om enerzijds de kwaliteit van de toegepaste materialen (na veroudering) te bepalen en om anderzijds optredende verouderingsmechanismen te identificeren en te kwantificeren. Gecombineerd met structurele analyse worden hiermee de kritische bezwijkmoden, 'critical failure modes', bepaald.

*Tabel A.2: Finite element modellering ten behoeve van levensduurbepaling op het TNO-PML.*

Status	Analyses	Tijdbalk
Lineair elastisch	Structurele analyse	→ '92
	Bepaling MoS middels 'reduced strain rate'-techniek	
Lineair-viscoelastisch	Proney-series	'95/96
	'Cumulative damage'-berekeningen	
	automatische aanmaak mastercurve + fitprocedure	'97
Niet-lineair viscoelastisch	non-linear tests (ANNC coop.)	'96/'97
	non-lineair modelling (DREV/TNO coop.)	'98 →

Noot: Rekenmethodieken zijn uitgebreid om uitspraken te kunnen doen over chemische en mechanische effecten op de structurele levensduur van raketmotoren. Verificatie van het cumulatieve damage-model (effect mechanische belasting op veilige levensduur) is aandachtspunt binnen de samenwerking met DERA en DREV.

## REPORT DOCUMENTATION PAGE

### (MOD-NL)

1. DEFENCE REPORT NO. (MOD-NL) TD98-0381	2. RECIPIENT'S ACCESSION NO.	3. PERFORMING ORGANIZATION REPORT NO. PML 1998-A114
4. PROJECT/TASK/WORK UNIT NO. 014.10696	5. CONTRACT NO. A93KL432	6. REPORT DATE March 1999
7. NUMBER OF PAGES 47 (incl. 1 annex, excl. RDP & distribution list)	8. NUMBER OF REFERENCES 49	9. TYPE OF REPORT AND DATES COVERED Final
10. TITLE AND SUBTITLE Lifetime prediction of ammunition (Levensduurvoorspelling munitie en explosieve stoffen)		
11. AUTHOR(S) A.P.M. Leenders, M.Sc., C.A. van Driel, Dr. M.Sc., H.L.J. Keizers, M.Sc., W.P.C. de Klerk and R. Eerligh, M.Sc.		
12. PERFORMING ORGANIZATION NAME(S) AND ADDRESS(ES) TNO Prins Maurits Laboratory, P.O. Box 45, 2280 AA Rijswijk, The Netherlands Lange Kleiweg 137, Rijswijk, The Netherlands		
13. SPONSORING AGENCY NAME(S) AND ADDRESS(ES) NATCO/LBBKL/Munitiebedrijf, P.O. Box 3003 DA Amersfoort		
14. SUPPLEMENTARY NOTES The classification designation Ongerubriceerd is equivalent to Unclassified.		
15. ABSTRACT (MAXIMUM 200 WORDS (1044 BYTE))  The Dutch Ministry of Defence, the MoD, is responsible for purchase, maintenance and disposal of their ammunition. For ammunition purchase it is important to compare the expected lifetime of the ammunition of different suppliers. Once the guaranteed lifetime is expired it is of great significance to know whether the ammunition can still function well and safe for a few more years. During maintenance one needs to know how and when to perform periodic inspection. During and after 'out of area' operations one needs to know whether the ammunition will function properly. The Dutch MoD realised that a large amount of money can be saved if there is a good knowledge of the expected lifetime of their ammunition and how the ammunition deteriorates. TNO Prins Maurits Laboratory (TNO-PML) is asked to build up expertise with respect to shelf life of ammunition because of its position as well known independent adviser for the Dutch MoD. Considerable expertise on lifetime prediction has been built up at TNO-PML since 1993. Within TNO-PML four different research groups worked together in order to build up expertise on ageing of pyrotechnics, gun propellants, and rocket propellants. This report describes the results of this co-operation.		
16. DESCRIPTORS  Aging tests (materials)      Methods and equipment Ammunition                      predictions Explosives Life (durability)		
17a. SECURITY CLASSIFICATION (OF REPORT) Ongerubriceerd	17b. SECURITY CLASSIFICATION (OF PAGE) Ongerubriceerd	17c. SECURITY CLASSIFICATION (OF ABSTRACT) Ongerubriceerd
18. DISTRIBUTION AVAILABILITY STATEMENT  Unlimited Distribution		17d. SECURITY CLASSIFICATION (OF TITLES) Ongerubriceerd



### Distributielijst\*

- |       |   |
|-------|---|
| 1     | DWOO  |
| 2     | HWO-KL  |
| 3*    | HWO-KLu   |
| 4*    | HWO-KM  |
| 5*    | HWO-CO  |
| 6     | NATCO/LBBKL/Munitiebedrijf/MPC 53 D<br>Maj. Schoggers   |
| 7     | DMKM SEWACO Specifieke werkplaatsen<br>Dhr. P. van Dam  |
| 8     | LBBKL/Munitiebedrijf<br>Ing. J.A. van Gool  |
| 9     | LBBKL/Munitiebedrijf/Afdeling Beproevingen<br>Wapensystemen & Munitie<br>Maj. P. van Harmelen |
| 10    | DMKLu/MWFAW/MO<br>Maj. J. Paap  |
| 11    | DMKM SEWACO Specifieke werkplaatsen<br>LTZE2 OC Ing. P.J. Petie                               |
| 12    | DM&P TNO-DO   |
| 13*   | DM&P TNO-DO, accountcoördinator KL  |
| 14*   | TNO-FEL, Bibliotheek  |
| 15/17 | Bibliotheek KMA   |
| 18*   | Lid Instituuts Advies Raad PML<br>BGen. Prof. J.M.J. Bosch                                    |
| 19*   | Lid Instituuts Advies Raad PML<br>Ir. A.H.P.M. Schaeken                                       |
| 20*   | Lid Instituuts Advies Raad PML<br>Prof. ir. J.A. Schot  |
| 21*   | Lid Instituuts Advies Raad PML<br>Prof. ir. K.F. Wakker                                       |
| 22    | TNO-PML, Directie; daarna reserve   |
| 23    | TNO-PML, Hoofd Divisie Munitietechnologie en Explosieveiligheid<br>Ir. P.A.O.G. Korting       |

---

\* De met een asterisk (\*) gemerkte instanties/personen ontvangen uitsluitend de titelpagina, het managementuittreksel, de documentatiepagina en de distributielijst van het rapport.

- 24/26 TNO-PML, Divisie Munitietechnologie en Explosieveiligheid,  
Groep Pyrotechniek en Energetische Materialen  
Drs. J.M. Mul, Ir. A.P.M. Leenders, Dr. Ir. C.A. van Driel,
- 27 TNO-PML, Divisie Munitietechnologie en Explosieveiligheid, Groep Rakettechnologie  
Ir. H.L.J. Keizers,
- 28 TNO-PML, Divisie Munitietechnologie en Explosieveiligheid,  
Groep Eigenschappen Energetische Materialen  
W.P.C. de Klerk
- 29 TNO-PML, Divisie Toxische Stoffen  
Groep Analyse Toxische en Explosieve Stoffen  
Drs. R. Eerligh
- 30 TNO-PML, Documentatie
- 31 TNO-PML, Archief